



CHEMISTRY LIBRARY, UNIV. OF CALIF., BERKELEY

UNIV. OF CALIFORNIA
WITHDRAWN



Digitized by the Internet Archive
in 2025

Lehrbuch
der
heterogenen Gleichgewichte
von
Gustav Tammann



Mit 336 Abbildungen im Text

Braunschweig 1924
Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.

70 1911
AKKORDIAO

QD501

T32

Chem. Dept.

Chemistry Dept.

Vorwort.

Bakhuys Roozeboom hatte vor 25 Jahren die Abfassung eines Handbuches der Lehre vom Gleichgewicht in heterogenen Systemen begonnen; nachdem ihm der Tod die Feder aus der Hand genommen hatte, hatten seine Mitarbeiter die Fortsetzung des Werkes wieder aufgenommen.

F. A. H. Schreinemakers, E. H. Büchner und A. H. W. Aten veröffentlichten ausgezeichnete Monographien von Teilen des Gebietes.

Es fehlt aber zurzeit an einem Lehrbuch des heterogenen Gleichgewichts, das dem Anfänger eine Übersicht des Gebietes gibt.

Der Verlag Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges. trat an den Verfasser mit dem Ersuchen, das Werk Roozebooms und seiner Mitarbeiter neu zu bearbeiten. Eine Neubearbeitung des Werkes als Handbuch, wie es sich Roozeboom vorgestellt hatte, ist zurzeit kaum mehr möglich. Die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht hat sich zu weit verzweigt. Seitenäste, wie die Metallographie und Silikatchemie, getrieben, die für sich umfangreiche Gebiete bilden. Außerdem hat sie die anorganische Chemie immer mehr und mehr durchdrungen.

Wenn es auch zurzeit nicht mehr möglich ist, die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht als solche und in ihren Anwendungen in Form eines Handbuches zu schreiben, so glaubt der Verfasser dem Wunsche des Verlages doch Rechnung tragen zu müssen, und zwar durch Abfassung eines einführenden Lehrbuches in die Lehre vom heterogenen Gleichgewicht.

Göttingen, im Februar 1924.

Tammann.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Die Einstoffsysteme	4
A. Gleichgewicht der Aggregatzustände untereinander	5
1. Der Tripelpunkt	6
2. Die Gleichung von <i>Clausius-Clapeyron</i>	8
B. Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit	9
1. Das Druck-Volumen-Diagramm von <i>Andrews</i>	12
2. Die Bestimmung der kritischen Koordinaten	13
a) Die Regel des geraden Durchmessers	15
b) Bestimmung des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur	16
c) Adiabatische Volumenvergrößerungen bei Temperaturen wenig oberhalb der kritischen	17
d) Abnorme Erscheinungen	17
C. Allgemeines über die Gleichgewichtskurven	18
1. Die neutralen Kurven	19
2. Die Formen der Gleichgewichtskurven	21
3. Die Änderung der Eigenschaften bei der Änderung des Aggregatzustandes	24
4. Weitere grundsätzliche Unterschiede zwischen den Gleichgewichten zweier isotropen Phasen und denen mit mindestens einer anisotropen	25
5. Die Koordinaten der Schmelzkurven	28
a) Die Schmelzkurve des Glaubersalzes	29
b) Die Koordinaten anderer Schmelzkurven	30
c) Der Verlauf der Schmelzkurven im Gebiete liquider Zustände	32
D. Der Polymorphismus	33
1. Die Feststellung von Umwandlungspunkten und die experimentelle Unterscheidung zwischen instabilen und stabilen Formen	36
a) Methoden, welche diskontinuierlich sich ändernde Eigenschaften benutzen	37
b) Methoden, die sich auf die Messung der Temperaturabhängigkeit von Eigenschaften gründen, welche bei der Umwandlung sich nicht ändern	39
2. Die Schmelzkurven instabiler Formen	39
3. Die Tripelpunkte	40
a) Unterschied der Richtungen der Sublimations- und Dampfdruckkurve im Tripelpunkt	40
b) Die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen im Tripelpunkt	41

	Seite
E. Die Zustandsdiagramme	42
1. Das Zustandsdiagramm des Wassers	42
2. Das Zustandsdiagramm des Schwefels	45
3. Das Zustandsdiagramm des Urethans	47
4. Die Zustandsdiagramme einiger Nitrate	47
5. Die Umwandlungskurve des Benzols	48
6. Die Umwandlungskurve von rotem in gelbes Quecksilber- jodid.	49
F. Der Übergang eines instabileren in einen stabileren Aggregat- zustand.	49
1. Die Kondensation von Dämpfen	51
2. Das spontane Kristallisationsvermögen unterkühlter Flüssig- keiten	52
3. Die Stufenregel	55
4. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit	57
Die Zweistoffsysteme	62
I. Die Gleichgewichte von Flüssigkeitsgemischen mit ihren Dämpfen	63
A. Die Gleichgewichte unterhalb der kritischen Temperaturen der beiden Komponenten.	63
1. Das t - x -Diagramm	63
a) Die Hebelbeziehung.	65
b) Realdiagramme	66
c) Die Wirkung der Abkühlung auf Dämpfe bei der De- stillation. Der Dephlegmator	67
d) Die fraktionierte Destillation	68
2. Das p - x -Diagramm	69
a) Die Form der Kurven des Beginns und des Endes der Kondensation für den Fall, daß die Gesetze der ver- dünnten Lösungen für beliebige Konzentrationen gelten	70
b) Die Krümmung der Linien des Endes der Kondensation	73
c) Grenzkurven der p x -Ebene mit einem Minimum und Grenzkurven der tx -Ebene mit einem Maximum. . .	74
d) Grenzkurven der p x -Ebene mit einem Maximum und Grenzkurven der tx -Ebene mit einem Minimum. . .	77
e) Lösungen in Wasser	79
α) Salzlösungen	79
β) Gaslösungen	80
B. Die Gleichgewichte von Flüssigkeitsgemischen mit ihren Dämpfen bei kritischen Temperaturen	80
1. Die p - t -Kurven	80
2. Das v x -Diagramm.	82
3. Die Beobachtungen von <i>J. P. Kuenen</i>	83
4. Das p v -Diagramm.	84
5. Das p t x -Modell.	85
6. Maxima oder Minima auf den p x -Kurven	87
7. Die p x - und tx -Kurven, welche die kritische Kurve berühren	88
C. Die Gleichgewichte von Kristallen mit flüssigen und dampf- förmigen binären Mischungen	89

	Seite
1. Die Reifkurven	89
2. Die px -Diagramme bei Temperaturen oberhalb der eutektischen	90
3. Übersicht des ptx -Modells binärer Mischungen nach Roozeboom	94
4. Das vx -Diagramm.	96
D. Die Phasenregel	97
Einschränkungen der Phasenregel	102
Chemische Verbindungen	105
II. Die Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ineinander	106
1. Die Destillation teilweise mischbarer Flüssigkeiten . . .	110
2. Phenol und Wasser	112
3. Beobachtungsmaterial	113
4. Der Einfluß geringer Zusätze auf die Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ineinander	118
5. Das ptx -Modell	119
6. Die Ursachen der Entmischung.	122
III. Die Kristallisation binärer Flüssigkeitsgemische	123
A. In den kristallisierten Konglomeraten treten nur die Kristalle der beiden Komponenten und die ihrer Verbindungen auf. Mischkristalle bilden sich nicht	124
1. Die flüssigen Komponenten sind in allen Verhältnissen miteinander mischbar und bilden keine Verbindung. . .	124
a) Kryohydrate	132
2. Die Komponenten bilden eine Verbindung.	133
a) Die Verbindung schmilzt kongruent.	133
b) Die Verbindung schmilzt inkongruent.	136
3. Die beiden Komponenten sind im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen mischbar	138
a) Eine Verbindung tritt nicht auf	138
b) Eine Verbindung schmilzt zu zwei flüssigen Schichten	139
B. Die beiden Komponenten sind auch im festen Zustande ineinander löslich, sie bilden Mischkristalle miteinander . . .	140
1. Lückendose Mischbarkeit der beiden Komponenten im anisotropen Zustande	140
a) Auf den Grenzkurven des heterogenen Gebietes tritt ein Maximum oder Minimum nicht auf	141
b) Auf der Kurve des Beginn der Kristallisation tritt ein Maximum oder Minimum auf	143
2. Die beiden Komponenten mischen sich im anisotropen Zustande nicht in allen Verhältnissen	144
a) Die Zusammensetzung der Schmelze liegt zwischen denen der beiden gesättigten Mischkristalle	144
b) Die Schmelze ist an der Komponente mit dem tieferen Schmelzpunkt reicher als die beiden gesättigten Mischkristalle.	145
3. Die Mischkristalle schmelzen zu zwei flüssigen Schichten	146

	Seite
IV. Der Polymorphismus	148
1. Die beiden Komponenten treten sowohl in einer total stabilen als auch in einer total instabilen Form auf . .	148
2. Die Kristallarten singulärer Zusammensetzung sind partiell stabil	149
3. Die Umwandlungen in lückenlosen Mischkristallreihen .	152
a) Beide Komponenten haben einen Umwandlungspunkt	152
b) Entmischung einer lückenlosen Mischkristallreihe . .	153
c) Nur die eine Komponente einer lückenlosen Mischkristallreihe hat einen Umwandlungspunkt	154
4. Die Umwandlungen in Mischkristallreihen mit einer Lücke	156
a) Die Umwandlungskurve fällt vom Umwandlungspunkt der Komponente zu tieferen Temperaturen	156
b) Die Umwandlungskurve steigt vom Umwandlungspunkt der Komponente zu höheren Temperaturen	157
5. Die Bildung einer Verbindung in einer Mischkristallreihe	157
6. Die Bildung von Verbindungen aus zwei gesättigten Mischkristallen und die Spaltung von Verbindungen in zwei gesättigte Mischkristalle	159
7. Das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoffstähle . .	159
V. Das System enthält auch eine Gasphase	161
A. Feste Phasen und Dampf	161
1. Eine Kristallart und ihr Dampf im Falle seiner Dissoziation	161
2. Bildung einer zweiten kristallisierten Phase bei der Verwitterung eines Kristalls	162
3. Bei der Abgabe des flüchtigen Bestandteiles bildet sich keine neue Kristallart	165
4. Die Wasserabgabe bei isotropen Stoffen	166
5. Das Kieselsäuregel	167
6. Die Löslichkeit des Wasserstoffes im Palladium	168
7. Die Löslichkeit von Wasserstoff in festen und flüssigen Metallen in Abhängigkeit von der Temperatur	170
B. Die Gleichgewichte zwischen Dampf und Kristallen in Gegenwart von Flüssigkeiten	170
1. Das Verdampfen der Gemenge zweier kristallisierter Komponenten bei konstanter und sich ändernder Temperatur	171
a) Mischungen von Kohlensäureschnee und Flüssigkeiten	174
b) Der zweite Siedepunkt	174
c) Die Abhängigkeit des Dampfdruckes gesättigter Lösungen von der Temperatur	175
2. Die Dampfdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur beim Auftreten von Verbindungen	176
a) Die Verbindung schmilzt inkongruent	176
b) Die Verbindung schmilzt kongruent	177
c) Die Dampfdrucke der Mischungen von Cl_2 und J_2 .	178
3. Die Gleichgewichte zwischen Mischkristallen, ihren Schmelzen und ihren Dämpfen	180
4. Die Gashydrate	181

	Seite
5. Die Gleichgewichte zwischen Dampf, Flüssigkeit und Kristallen bei sehr verschiedener Flüchtigkeit der Komponenten	184
a) Kritische Erscheinungen, an denen nur ungesättigte Lösungen beteiligt sind	185
b) Kritische Erscheinungen treten auch an gesättigten Lösungen auf	187
VI. Die Form der Löslichkeitsisobaren und der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit	190
a) Die Löslichkeitsisobaren	190
b) Der Druckeinfluß auf die eutektische Schmelztemperatur	193
c) Der Druckeinfluß auf die bivarianten Gleichgewichte	194
d) Die Verwandlung der Schmelzdiagramme ineinander bei steigendem Druck	195
VII. Pseudo-unäre Stoffe	196
a) Das Verhalten von Stoffen, die aus Molekülarten von gleicher Zusammensetzung und geringer Umwandlungsgeschwindigkeit bestehen	196
b) Der Acetaldehyd	198
c) Der Schwefel	199
VIII. Die Gleichgewichte zwischen binären Metall- und Elektrolytmischungen	200
1. Das Verhalten binärer Mischungen beim Fehlen innerer Diffusion	206
a) Die Einwirkungsgrenzen metallischer Mischkristallreihen	206
b) Vergleich isotroper und anisotroper Mischungsreihen bezüglich ihres chemischen Verhaltens	208
c) Isomere metallische Mischkristallreihen	209
d) Atomistische Deutung der Einwirkungsgrenzen	210
e) Die Spannungen von Mischkristallreihen	211
f) Das Verhalten binärer Mischkristalle von Salzen zu Wasser bei sehr verschiedener Löslichkeit	213
g) Isomere Mischkristalle	213
Die Dreistoffsysteme	215
Graphische Darstellung der Zusammensetzung ternärer Phasen	215
I. Die Dampfdrucke und die Siedepunkte ternärer Mischungen	220
1. Destillation ternärer Mischungen	222
II. Die Löslichkeit von drei Flüssigkeiten	223
1. Die isothermen Löslichkeitskurven bei konstantem Druck	223
2. Das Auftreten von drei Flüssigkeitsschichten	227
3. Die Bestimmung der Koordinaten der Löslichkeitskurven und der Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Schichten	228
4. Analytische Anwendungen	229
5. Der Einfluß der Temperatur bei konstantem Druck auf die Löslichkeit dreier Flüssigkeiten	230

	Seite
a) Wasser—Triäthylamin—Alkohol	232
b) Wasser—Phenol—Anilin	233
c) Wasser—Phenol—Triäthylamin	233
6. Der Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Lage der isothermen Löslichkeitskurven	234
7. Der Einfluß eines dritten Stoffes auf die Mischung zweier binärer Flüssigkeitsschichten	235
8. Der Teilungskoeffizient	235
III. Dreistoffsysteme, in denen Kristalle auftreten	237
A. Die isothermen Gleichgewichte	237
1. Isotherme Löslichkeit einer Kristallart in den Mischungen zweier Flüssigkeiten	240
2. Löslichkeit eines Salzes und seines Hydrates in Mischungen von Alkohol und Wasser	241
3. Die Löslichkeit zweier Salze in Wasser	243
4. Doppelsalze	245
5. Die Doppelsalze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$	246
6. Die Ermittlung der Zusammensetzung eines Doppelsalzes	247
7. Die Razemate	247
B. Die Temperatur-Konzentrationsmodelle	249
1. Die Kristallisation flüssiger Mischungen, aus denen sich die reinen Komponenten ausscheiden	249
a) Die Isothermen	251
b) Die Zustandsräume	252
c) Die Bestimmung der Zusammensetzung der eutektischen Schmelze	253
d) Die Bestimmung der Koordinaten der drei Raumkurven	256
e) Die Bestimmung der Flächen des Beginns der Kristallisation	256
2. Allgemeines über Reaktionen in non- und univarianten Systemen	257
a) Die Reaktionen in Vier- und Dreiphasensystemen	257
b) Die Form der Kurven doppelt gesättigter Lösungen	260
c) Die Lage der Löslichkeitsisothermen in ihren Schnittpunkten	262
3. Binäre Verbindungen	264
a) Es tritt nur eine binäre Verbindung auf	264
b) Es treten zwei binäre Verbindungen auf	266
4. Ternäre Verbindungen	267
a) Isotherme Löslichkeitskurven	268
b) Ihre Änderung mit der Temperatur	269
c) Hydratische Doppelsalze	269
d) Wasser—Eisenchlorid—Chlorwasserstoff	271
e) Der Karnallit	273
f) Kieselsäureanhydrid—Tonerde—Kalk	275
5. Ternäre Mischkristalle	278
a) Isotherme Gleichgewichte	278
α) Löslichkeitsisothermen binärer Mischkristallreihen in Wasser	278

	Seite
β) Spaltung hydratischer Mischkristalle und Dampfdrucke derselben	279
b) Gleichgewichte bei variabler Temperatur	281
α) Lückenlose ternäre Mischkristallreihen	281
β) Zwei Komponenten bilden eine lückenlose Mischkristallreihe, während sich die dritte nicht löst . .	284
γ) In einer der binären Mischkristallreihen tritt eine Mischungslücke auf	285
δ) In zwei binären Mischkristallreihen finden sich Mischungslücken	286
ε) In allen drei binären Mischkristallreihen finden sich Lücken	287
6. Kristallisation ternärer Systeme beim Auftreten von Mischungslücken im flüssigen Zustande	288
a) Die Löslichkeitsfläche der beiden flüssigen Schichten schneidet die Löslichkeitsfläche der <i>A</i> -Kristalle . . .	289
b) Die Löslichkeitsfläche der beiden flüssigen Schichten schneidet sowohl die Löslichkeitsfläche der <i>A</i> - als auch die der <i>C</i> -Kristalle	289
7. Neben Mischkristallreihen tritt auch eine Verbindung auf	290
8. Systeme, in denen doppelte Umsetzung stattfindet . . .	292
a) Die Kristallisation der Schmelzen von K_2Cl_2 und $MgSO_4$	293
b) Die Löslichkeit des reziproken Salzpaars K_2Cl_2 und $MgSO_4$ in Wasser	294
c) Wasser, Alkohol und Kaliumhydroxyd bei 30° . . .	296
d) Wasser, Phenol und Lithiumhydroxyd bei 25° . . .	297
9. Pseudo-binäre Systeme	297
Einiges über Vierstoffsysteme	300
1. Die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeiten und Kristallarten bei konstanter Temperatur und unveränderlichem Druck	304
a) Die Löslichkeit der Kristalle einer Komponente in den Mischungen dreier Flüssigkeiten	304
b) Die Löslichkeit zweier Kristallarten in den Mischungen zweier Flüssigkeiten	304
c) Die Löslichkeit dreier Kristallarten in einer Flüssigkeit	305
2. Das Verhalten von vier Kristallarten bei konstantem Druck und variabler Temperatur	305
3. Verbindungen im Vierstoffsystem	307
4. Mischkristalle in Vierstoffsystemen	308
a) Lückenlose Mischbarkeit der vier Komponenten im anisotropen Zustande	308
b) Lückenlose Mischbarkeit von drei Komponenten . .	308
c) Lückenlose Mischbarkeit von zwei Komponenten . .	309
5. Beispiele für Gleichgewichte in Vierstoffsysteme bei konstanter Temperatur	309
a) $NaCl$, Na_2SO_4 , Wasser und Alkohol	309
b) Lithiumsulfat, Ammoniumsulfat, Alkohol und Wasser	310

Die Anwendung des thermodynamischen Potentials auf die Gleichgewichte in heterogenen Systemen	313
A. Ableitung der ζ -Funktion	314
1. Wärme, Energie und Arbeit	314
2. Transformation der Gleichungen der beiden Hauptsätze	317
3. Das thermodynamische Potential der Einstoffsysteme	320
B. Anwendungen des thermodynamischen Potentials auf die Gleichgewichte in Einstoffsystemen	321
1. Die Form der ζ -Flächen	321
2. Die Gleichung von <i>Clausius-Clapeyron</i>	321
3. Die Lage der Gleichgewichtskurven in Tripelpunkten	322
4. Bedingungen für das Auftreten zweier Gleichgewichtsdrucke bei derselben Temperatur	322
5. Quantitative Bedingung für zwei Gleichgewichtsdrucke bei derselben Temperatur	324
6. Bedingungen für das Auftreten zweier Gleichgewichtstemperaturen bei demselben Druck	326
7. Die ζ -Flächen und die neutralen Kurven	327
8. Die ζ -Flächen polymorpher Formen	330
C. Anwendungen des thermodynamischen Potentials auf Gleichgewichte in Zweistoffsystemen.	332
1. Gleichgewichte zweier Phasen bei lückenloser Mischbarkeit beider Komponenten.	334
2. Die Kristallisation der Komponenten	335
3. Das Auftreten instabiler Formen	336
4. Kongruent schmelzende Verbindungen.	337
5. Inkongruent schmelzende Verbindungen	338
6. Mischungslücken.	339
D. Die allgemeine Differentialgleichung zweier im Gleichgewicht befindlicher Phasen	340
1. Die Gleichgewichte zwischen Dämpfen und Flüssigkeiten	341
2. Die Gleichgewichte zweier Flüssigkeitsschichten	342
3. Die Gleichgewichte zwischen Kristallen und Lösungen	342
E. Die Dreiphasengleichgewichte	343
F. Anwendungen des thermodynamischen Potentials auf Dreistoffsysteme.	345
G. Die Theorie der verdünnten Lösungen	347
1. Das Paradoxon von <i>J. W. Gibbs</i>	347
2. Vereinfachung der Hauptgleichung	349
3. Theorie der verdünnten Lösungen.	350
a) Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Konzentration	350
b) Siedepunkterhöhung	352
c) Gefrierpunktserniedrigung	353
d) Die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur	354
e) Das osmotische Gleichgewicht	354
f) Der osmotische Druck	356
g) Der Teilungskoeffizient	357

Einleitung.

Nachdem in dem Gesetz der Massenwirkung durch *Guldberg* und *Waage* (1867) die Ideen von *Bertholet* eine klare Formulierung erhalten hatten, war für eine quantitative Ermittlung des chemischen Gleichgewichts in homogenen Systemen die Bahn geebnet. Auch die Gleichgewichte in heterogenen Systemen hatte *Guldberg* gestreift, doch blieben diese Hinweise unbeachtet.

Erst die thermodynamische Behandlung des Gleichgewichts von Dämpfen und Flüssigkeiten, von Kristallen und ihren Schmelzen durch die mechanische Wärmetheorie schlug eine Brücke zu den komplizierteren, eigentlich chemischen, heterogenen Gleichgewichten. Auf diesem Gebiet wurden durch *Horstmann*, *van 't Hoff* und *Le Chatelier* erhebliche Erfolge erzielt.

Die spätere Entwicklung der Gleichgewichtslehre teilte sich bald in zwei Ströme, die nicht weit voneinander dahinflossen, ohne sich aber durch Abzweigungen in regulierende Verbindung miteinander zu setzen.

Die Gleichgewichtslehre homogener Systeme nahm durch *van 't Hoff*, *Arrhenius* und *Nernst* einen viel beachteten Aufschwung, während die der heterogenen Systeme sich mehr in der Stille in einem kleinen Kreise holländischer Forscher entwickelte. Diese griffen auf die fast unbekannt gebliebenen theoretischen Arbeiten von *Willard Gibbs* zurück und gaben ihren experimentellen Arbeiten die von *Gibbs* angedeutete Richtung.

Während die Gleichgewichte homogener Systeme durch eine Gleichung beschrieben werden, spielt in den heterogenen Systemen die geometrische Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse dieselbe Rolle. Schon für Mischungen zweier Stoffe sind die Vorgänge bei Änderung der Konzentration, der Temperatur und des Drucks so kompliziert, daß man sie durch Worte allein nicht hinreichend beschreiben kann. Man nimmt daher die Sprache der Geometrie zur Hilfe, indem man die heterogenen Gleichgewichte in Abhängigkeit von den Konzentrationen, der Temperatur und dem Druck räumlich oder in gewissen Projektionen auf die Ebene darstellt. Diese Art der Darstellung hat

außerordentliche Vorteile, weil sie eine große Menge von Tatsachen zu einem leicht zu übersehenden Bilde zusammenfaßt, und daher an Worten spart. Allerdings muß man die geometrischen Abbildungen chemischer Vorgänge zu lesen verstehen. Das zu vermitteln, ist die Hauptaufgabe dieses Lehrbuches.

In keinem Lande lagen die Bedingungen für die Entwicklung der Gleichgewichtslehre heterogener Systeme so günstig wie in Holland. Die alles überschattende Stellung der organischen Chemie bestand in diesem industriellosen Lande nicht. Durch *van der Waals* waren dort Kenntnisse der Arbeiten von *Gibbs* verbreitet worden. Auch fand sich neben *van 't Hoff* bald ein Mann, der seine Mitarbeiter zu begeistern verstand, Bahnen einzuschlagen, die anfangs zu wenig beachteten Resultaten führten und sogar trivial und langweilig erschienen, die aber doch die Wege ebneten, auf denen wichtige Gebiete der anorganischen Chemie erschlossen werden konnten. *Bakhuis Roozeboom* erhoffte für die anorganische Chemie eine exaktere Entwicklung auf Grund der Gleichgewichtslehre. Dieses Ziel kann nur durch lange, systematische Arbeit erreicht werden, allerdings ist die Aussicht, sensationelle Entdeckungen auf diesem Wege zu machen, gering.

Eine hinreichende Beschreibung des Verhaltens zweier Stoffe zueinander in einem größeren Temperaturbereich ist nur auf Grund der Kenntnisse der Gleichgewichtslehre und der von ihr gegebenen Methoden möglich. Je größer die Zahl der Stoffe in den zu untersuchenden Mischungen, um so größer werden die Anforderungen an den Experimentator, um so notwendiger wird es, überflüssige Versuche zu vermeiden. Nur die Theorie vermag hier zu zeigen, wie man mit einem Minimum von Versuchen doch zum gewünschten Überblick gelangen kann.

Wenn ein Anorganiker sich nicht auf das Gebiet komplexer Salze beschränken will, so wird ihm die Kenntnis des heterogenen Gleichgewichts unentbehrlich. Auf zwei Sondergebieten der anorganischen Chemie, die für die Industrie von besonderer Bedeutung sind, auf den Gebieten der Metall- und Silikatkunde, sind die aus der Gleichgewichtslehre sich ergebenden Methoden von großer Wichtigkeit. Das gegenseitige Verhalten der Metalle und das der gesteinsbildenden Oxyde kann nur durch die Zustandsdiagramme wiedergegeben werden. Wenn im speziellen Falle endlich ein solches Zustandsdiagramm vorliegt, so wissen wir über das gegenseitige Verhalten der betreffenden Stoffe mehr, als wir aus den Arbeiten aller Vorgänger erfahren können, die sich immer nur mit Teilfragen beschäftigen konnten.

Es ist sehr merkwürdig, daß die Anorganiker nicht schon lange den Nutzen der Methoden, die zum Zustandsdiagramm führen, erkannt

haben. Allerdings mag manche vor allem das Ungewohnte der geometrischen Darstellung des Resultats abgeschreckt haben, dann aber auch die Art, in der die Gleichgewichtslehre häufig vorgetragen wurde, die in umständlicher Weise theoretische Gesichtspunkte in den Vordergrund rückte und den Anwendungen den Weg nicht genügend ebnete. Gerade die Umständlichkeit habe ich in der folgenden Darstellung zu vermeiden gesucht und mir einen Leser gedacht, der etwas Chemie und Wärmelehre kennt und der den guten Willen hat, sich in die geometrische Darstellung der beobachteten Erscheinungen hineinzudenken. Die Darstellung geht immer von der Erfahrung aus, die Diagramme sind nur ein Mittel zur Wiedergabe der Beobachtungen.

Bei der Darstellung des Gleichgewichts der Einstoffsysteme habe ich mich an mein Buch: Aggregatzustände, gehalten. Die besonders wichtigen Zweistoffsysteme gründen sich zum Teil auf das leider unvollendete Buch von *Roozeboom*; Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenregel, zweites Heft: Systeme aus zwei Komponenten, und die Monographie *Buchners*: Systeme mit zwei flüssigen Phasen, zweites Teil der Systeme aus zwei Komponenten *Roozebooms*.

Bei der Abfassung des Kapitels über Dreistoffsysteme wurde das grundlegende Werk *Schreinemakers*: Die ternären Gleichgewichte, Teil I und II, benutzt. Das Schlusskapitel über die Anwendung des thermodynamischen Potentials auf die Gleichgewichtslehre, soll die Erfahrung von der Theorie aus beleuchten und zeigen, daß man auch auf anderem Wege zu wesentlich denselben Resultaten gelangt. Notwendig für das Verständnis der Gleichgewichtslehre ist dieses Kapitel nicht, aber die Theorie laßt erkennen, was auf Grund der beiden Hauptsätze zulässig ist und was ausgeschlossen ist.

Dieses Buch soll ein Lehrbuch sein, daher mußte sein Inhalt möglichst begrenzt werden.

Die Einstoffsysteme.

In Hinsicht auf die Abhängigkeit der Eigenschaften eines Stoffes von der Richtung im Raum können zwei Arten von Aggregatzuständen unterschieden werden, die isotropen von den anisotropen. Befindet sich ein Stoff in einem isotropen Zustande, so ändert sich keine seiner Eigenschaften mit der Richtung (Skalare), befindet sich ein Stoff in einem anisotropen Zustande, so ändert sich ein Teil seiner Eigenschaften mit der Richtung (Vektore). Solche Eigenschaften sind besonders die elastischen, der Elastizitäts- oder der Torsionsmodul, und die Werte, die sich auch in optisch isotropen Stoffen mit der Richtung ändern. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Abhängigkeit eines Teiles der Eigenschaften von der Richtung nur bei Kristallen vorkommt. Sie kann auch ✓ in isotropen Gläsern auftreten, besonders nach schneller Abkühlung; sie verschwindet aber, wenn die Gläser erhitzt und dann langsam abgekühlt werden.

Auch wenn man die Art und Weise der Eigenschaftsänderungen eines Stoffes beim Übergange aus dem einen Zustande in den anderen betrachtet, kommt man zu derselben Einteilung der Aggregatzustände. Wenn ein Stoff aus einem isotropen Zustande in einen anderen ebenfalls isotropen übergeführt wird, so lassen sich immer Wege angeben, auf denen bei dieser Umwandlung sich alle Eigenschaften kontinuierlich ändern, während bei der Überführung eines Stoffes aus einem isotropen in einen anisotropen, oder aus einem anisotropen in einen anderen anisotropen die Eigenschaften sich kontinuierlich ändern, so daß es also Wege kontinuierlicher Änderungen der Eigenschaften nicht gibt. Die verschiedenen Zustände sind:

Isotrope
Gas, Flüssigkeit und Glas

Anisotrope
Verschiedene Kristallarten
desselben Stoffes.

Dieselbe Einteilung kann auch vom atomistischen Standpunkte aus durchgeführt werden. Zusammenfassend kann man einander gegenüberstellen:

<p style="text-align: center;">die isotropen</p> <p>Moleküle ungeordnet im Raume</p> <p>alle Eigenschaften sind Skalare</p>	<p style="text-align: center;">den anisotropen Zuständen.</p> <p>Moleküle oder Atome in Raumgittern geordnet</p> <p>die Eigenschaften sind teils Skalare, teils Vektore.</p>
---	--

Kontinuierliche Übergänge aus einem in den anderen isotropen Zustand sind ausführbar.

Kontinuierliche Übergänge verschiedener anisotroper Zustände in-
einander sind unausführbar und ebenso solche Übergänge von isotropen zu anisotropen Zuständen.

Dem zur Zustandsbezeichnung so häufig benutzten Worte „fest“, im Gegensatz zu der Bezeichnung „flüssig“, liegt die Größe der inneren Reibung zugrunde. Wenn der inneren Reibung kleine Werte zukommen, so nennt man den Stoff flüssig, wenn sie sehr große Werte hat, so bezeichnet man den Stoff als fest. Daß sich aber auf die innere Reibung einer Flüssigkeit nicht eine umfassende Einteilung der Aggregatzustände gründen läßt, ist aus folgendem Beispiel zu erschen.

Die innere Reibung einer Flüssigkeit nimmt mit wachsender Unterkühlung zu, und wächst in einem ziemlich engen Temperaturintervall ganz außerordentlich stark bis zu Werten, die den festen Kristallen eigen sind. Aus der leicht beweglichen Flüssigkeit ist dann ein hartes, sprödes Glas geworden. Dieser Änderung der Viskosität entspricht nicht die der anderen Eigenschaften, die sich in diesem Temperaturintervall nur relativ wenig ändern. Auch ist die Änderung der Viskosität eine kontinuierliche, so daß man eine bestimmte Temperatur für die Erstarrung, den Übergang von flüssig in fest, nicht angeben kann. Die Gläser sind also unterkühlte Flüssigkeiten.

A. Gleichgewichte der Aggregatzustände untereinander.

Wenn ein chemisch homogener Stoff bei unveränderlicher Temperatur T und unveränderlichem Druck p dauernd in zwei oder in drei Zuständen verteilt auftritt, so sind diese Zustände miteinander im Gleichgewicht. Für diese Gleichgewichtszustände gilt, wenn man mit *Gibbs* die Aggregatzustände als Phasen bezeichnet, bezüglich ihrer Freiheitsgrade F , der Zahl der Stoffe n und der Zahl der Phasen r die Phasenregel:

$$F = n + 2 - r.$$

Wenn es sich um die Gleichgewichte eines Stoffes handelt, also $n = 1$ ist, so kann die Zahl der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Aggregatzustände höchstens drei sein. Dann muß aber $F = 0$ sein, d. h. ein solches Gleichgewicht von drei Aggregatzuständen kann nur bei einer bestimmten Temperatur T und einem bestimmten Druck p in einem Zustandspunkte bestehen. Ändert man p oder T so wird einer der drei Aggregatzustände verschwinden, und der Stoff gelangt aus dem ausgezeichneten Zustandspunkt, dem Tripelpunkt, auf eine Gleichgewichtskurve, auf der er in zwei Aggregatzuständen verteilt ist. Dieses System hat einen Freiheitsgrad, da sich p und T in ihm nur auf einem bestimmten Wege, der Gleichgewichtskurve, nicht unabhängig voneinander, ändern können, falls der Stoff die Eigentümlichkeit, in zwei Aggregatzuständen verteilt zu sein, behalten soll. Ändert man p und T nicht auf dem vorgeschriebenen Wege der Gleichgewichts-

kurve, so verschwindet einer der beiden Aggregatzustände, und das System erhält zwei Freiheitsgrade, weil p und T in weiten Grenzen beliebig geändert werden können, ohne daß das Auftreten eines zweiten Aggregatzustandes erfolgt.

Zur übersichtlichen Darstellung des Verlaufs der Gleichgewichtskurven und ihrer Lage zueinander dient das Zustandsdiagramm. Die gemessenen Koordinaten der Gleichgewichtskurven werden in ein Koordinatensystem mit den Achsen p und T eingetragen und miteinander verbunden.

1. Der Tripelpunkt.

Fig. 1 stellt den Verlauf der Gleichgewichtskurven in der Nähe des Tripelpunktes dar, in dem die drei Aggregatzustände, Dampf, Flüssigkeit und eine Kristallart, miteinander im Gleichgewicht sind.

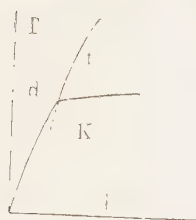


Fig. 1.

Die drei Gleichgewichtskurven sind die Grenzen der drei Felder stabiler Zustände: des Dampfes d , der Flüssigkeit f , und der einen Kristallart k . Auf jeder der Gleichgewichtskurven sind diejenigen Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht, deren Zustandsfelder durch die Gleichgewichtskurven voneinander getrennt werden.

Die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit df läuft steiler durch den Tripelpunkt als dk , die Dampfdruckkurve der Kristallart k . Die Verlängerung der Dampfdruckkurve unterhalb des Tripelpunktes, die Dampfdruckkurve unterkühlter Flüssigkeiten, hat daher bei gleicher Temperatur höhere Druckwerte als die Dampfdruckkurve der Kristallart k . Der Winkel, unter dem sich die beiden Dampfdruckkurven im Tripelpunkte schneiden, ist häufig sehr klein, und zwar um so kleiner, je kleiner der Druck im Tripelpunkt ist.

Die Schmelzkurve fk steigt in der Regel mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen. Da der Einfluß des Druckes auf die Gleichgewichtstemperaturen zwischen einer Kristallart und ihrer Schmelze (längs fk) sehr viel geringer ist als auf den beiden anderen Gleichgewichtskurven (df und dk), so verläuft die Schmelzkurve sehr viel flacher als diese beiden anderen Kurven.

Wenn der Tripelpunkt d/k bei sehr kleinen Drucken liegt, so wird beim Erhitzen des kristallisierten Stoffes unter dem gewöhnlichen Luftdruck die Linie der Zustandsänderung des Stoffes, eine Senkrechte zur p -Achse, die Schmelzkurve fk schneiden müssen, weil der Druck im Tripelpunkt kleiner als der Luftdruck ist. In diesem Falle wird der Stoff zuerst schmelzen und dann siedend, was bei den meisten Stoffen

der Fall ist. Liegt aber der Tripelpunkt bei einem Drucke, der höher ist als der Luftdruck, so wird die Senkrechte zur p -Achse, welche die Zustandsänderung beim Erwärmen beschreibt, nicht die Schmelzkurve, sondern die Dampfdruckkurve des kristallisierten Stoffes dk schneiden; derselbe wird also verdampfen, sublimieren, ohne zu schmelzen. Beispielsweise schmilzt CO_2 -Schnee nicht beim Erwärmen unter dem Druck der Luft, weil sein Tripelpunkt bei -56.7° und 5.1 Atm. liegt. Bringt man aber CO_2 -Schnee durch einen weiten Glashahn in ein abgekühltes Glasgefäß und schließt den Hahn, so wächst beim Erwärmen der Druck über dem CO_2 -Schnee auf seiner Dampfdruckkurve, und wenn die Temperatur des Tripelpunktes erreicht wird, beginnt das Schmelzen.

Für die Lage der Gleichgewichtskurven zueinander im Tripelpunkt gilt die Regel: Die Verlängerung jeder Gleichgewichtskurve in das Zustandsfeld eines Aggregatzustandes, der am Gleichgewicht, das die Kurve beschreibt, nicht teilnimmt, fällt zwischen die anderen beiden Gleichgewichtskurven. Denn nur bei dieser Lage der Gleichgewichtskurven kommt es nicht zu Widersprüchen mit den durch die Zustandsfelder angegebenen Stabilitätsgrenzen. Dieser beachtenswerte Satz kann aus der Fläche des thermodynamischen Potentials leicht abgeleitet werden.

Wenn der Stoff in mehr als einer Kristallart beständig ist, so treten noch andere Tripelpunkte auf. In Fig. 2 ist der Fall dargestellt, wo zwei Kristallarten k_1 und k_2 mit dem Dampf und untereinander ins Gleichgewicht kommen. Im Tripelpunkt tieferer Temperatur sind die beiden Kristallarten k_1 und k_2 mit ihrem Dampf im Gleichgewichte.

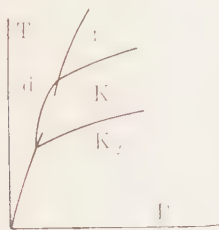


Fig. 2.

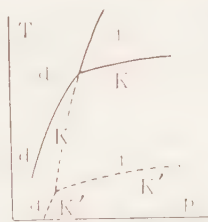


Fig. 3.

Es kann auch der Fall vorkommen, daß die Kristallart k in dem ganzen bekannten Zustandsfeld instabiler ist als eine andere Kristallart k' . Dann kommt eine Gleichgewichtskurve, auf der die beiden Kristallarten miteinander im Gleichgewichte sind, nicht vor. Jede der beiden Formen kommt aber in einem Tripelpunkte mit ihrer Schmelze und ihrem Dampf ins Gleichgewicht (Fig. 3). Da die instabilere Form bei derselben Temperatur den höheren Dampfdruck hat, so muß der Tripel-

punkt der instabileren Form notwendigerweise bei tieferer Temperatur liegen als der der stabileren Form. Da ferner die beiden Schmelzkurven der Formen k und k' sich nicht schneiden können, ohne daß eine Umkehr der Stabilität beider Formen eintritt, so muß diejenige Form, die den höheren Dampfdruck hat, die instabilere, bei demselben Druck bei einer tieferen Temperatur schmelzen als die stabilere. Die Reihenfolge der Schmelzpunkte gibt also die Reihenfolge der Stabilitäten verschiedener Formen desselben Stoffes an.

2. Die Gleichung von Clausius-Clapeyron.

Diese Gleichung gibt eine Beziehung der Richtung der Gleichgewichtskurven zu der Volumenänderung Δv in cm^3/g und der Umwandlungswärme bei konstantem Druck R_p pro Masseneinheit des Stoffes an. $R_p = 42.7 \cdot r_p$, wo r_p die Umwandlungswärme gemessen in cal pro 1 g ($1 \text{ cal} = 42.7 \text{ kg}\cdot\text{cm}$) bedeutet, R_p also dieselbe gemessen in $\text{kg}\cdot\text{cm pro 1 g}$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p}.$$

Der Winkel, den eine beliebige Tangente an die Gleichgewichtskurve ab mit der p -Achse bildet, sei α . Dann ist $\text{tg } \alpha = dT/dp$, wo dT die Änderung der Gleichgewichtstemperatur bei Steigerung des Druckes um die Einheit bedeutet. Die Richtung der Gleichgewichtskurve wird in jedem Punkte durch den Wert von $\Delta v T/R_p$ bestimmt. Kennt man also Δv und R_p pro 1 g, so ist für die Temperatur, auf die sich diese beiden Werte beziehen, die Richtung der Gleichgewichtskurve gegeben. Da der Gleichgewichtsdruck p in der Gleichung nicht enthalten ist, so ist die Gleichgewichtskurve selbst noch nicht bekannt, sondern nur ihre Richtung, die für eine Schar paralleler Kurven dieselbe bei gleichen T -Werten ist. Die Gleichung bestimmt also ein Bündel paralleler Kurven, und wenn für einen T -Wert der zugehörige p -Wert bekannt ist, so läßt sich aus diesem Kurvenbündel diejenige Kurve auswählen, welche der Gleichgewichtskurve des Stoffes, die durch jenen pT -Punkt geht, entspricht.

Die Ableitung dieser wichtigen Gleichung fußt auf dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie. Für einen Carnotschen Kreisprozeß ist die gewonnene Arbeit A gleich der aufgenommenen Wärme Q , multipliziert mit der Differenz der Temperaturen, zwischen denen der Kreisprozeß sich abspielt, und dividiert durch die Ausgangstemperatur T . Also:

$$A = \frac{Q \Delta T}{T}.$$

Der Kreisprozeß, um den es sich handelt, ist folgender. Eine größere Masse des Stoffes befindet sich in einem Punkte p, T einer Gleichgewichtskurve, verteilt in zwei Aggregatzuständen. Man vergrößert das Volumen des ganzen Systems um den Betrag Δv_1 ; dann geht 1 g des Stoffes aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand über, und es wird die Arbeit $A_1 = \int v_1 \cdot p$ vom Stoff geleistet (Fig. 4). Darauf wird der Stoff um $\int T$ abgekühlt, wobei der Druck auf der Gleichgewichtskurve um Δp sinkt. Dann wird das Volumen um Δv_2 verkleinert, wobei 1 g des Stoffes aus dem zweiten in den ersten Aggregatzustand übergeht und die Arbeit $A_2 = \Delta v_2 (p - dp)$ aufzuwenden ist. Hierauf wird die Mischung um ΔT erwärmt, bis der Druck p und damit der Anfangszustand wieder erreicht ist. Je kleiner Δp und ΔT sind, um so mehr müssen sich Δv_1 und Δv_2 einander nähern. Ihre Differenz wird beim Grenzübergang zu dp und dT verschwinden, ebenso wie Arbeits- und Wärmeglieder höherer Ordnung. Dann wird die beim Kreisprozeß gewonnene Arbeit A gleich dem Inhalt des Parallelogramms (Fig. 4) $\Delta v \cdot dp$, also $A = \Delta v dp$. Setzt man diesen Wert für A in die Gleichung des zweiten Hauptsatzes ein, und schreibt für Q die Verdampfungswärme oder Schmelzwärme pro 1 g R_p , gemessen in kg. cm, so folgt:

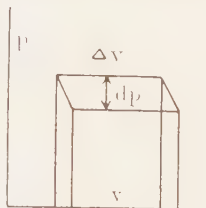


Fig. 4.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p}.$$

Diese Wärme, R_p , enthält auch die der äußeren Arbeit $\int v \cdot p$ äquivalente Wärmemenge. R_p bezeichnet also in speziellen Fällen die Verdampfungswärme, Sublimations-, Schmelz- oder Umwandlungswärme mit Einschluß der äußeren Arbeit.

Auf Grund dieser Gleichung kann man die Änderungen in der Richtung der Gleichgewichtskurven angeben, wenn Δv und R_p als Funktionen von p und T bekannt sind.

B. Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit.

Um die Frage zu beantworten, ob die Dampfdruckkurve einen Endpunkt hat oder nicht, muß man die Abhängigkeit von Δv und R_p auf der Dampfdruckkurve bei Änderung von p und T kennen. Mit wachsendem Druck und steigender Temperatur nimmt auf der Dampfdruckkurve das Volumen der Flüssigkeit zu, weil der Temperatureinfluß den des Druckes überwiegt. Das Volumen des gesättigten

Dampfes nimmt aber mit wachsender Temperatur ab, weil hier der Druckeinfluß den der Temperatur übertrifft. Auf der Dampfdruckkurve nimmt also Δv ab, um schließlich beim Drucke p_k Null zu werden. Fig. 5 gibt eine Vorstellung von der Volumenfläche über der Dampfdruckkurve. $a'K'$ ist die Dampfdruckkurve in der pT -Ebene. Die auf der Volumenfläche gezogenen Kurven geben die Abhängigkeit

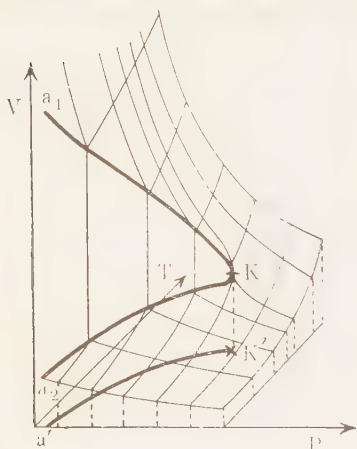


Fig. 5.

des Volumens vom Druck bei konstanter Temperatur (die Isothermen) und von der Temperatur bei konstantem Druck (die Isobaren). Die diskontinuierlichen Änderungen dieser beiden Kurvenscharen über der Dampfdruckkurve $a'K'$ werden von der Raumkurve a_1Ka_2 umschlossen.

Die Verdampfungswärme nimmt ebenfalls auf der Dampfdruckkurve mit steigendem Druck ab¹⁾. Im allgemeinen ändert sich R_p auf einer Kurve, wesentlich aber ist es, daß Δv und R_p in demselben Zustandspunkte den Wert Null annehmen. Setzt man in die *Clausius-Clapeyronsche* Gleichung, die uns die Richtung der Tangente an der Gleichgewichtskurve angibt, die dem Punkte p_kT_k entsprechenden Werte $\Delta v = 0$ und $R_p = 0$ ein, so erhält man:

$$\frac{dT}{dp} = 0,$$

dT/dp hat also im Zustandspunkte p_kT_k einen ganz unbestimmten Wert, oder die Dampfdruckkurve hat eine Spitze. Bei Drucken, die größer sind als p_k , würde bei noch so großer Temperatursteigerung eine Verdampfung nicht stattfinden, das heißt, der ursprüngliche Stoff würde sich nicht in zwei Schichten trennen, die Bildung eines Meniskus wäre nicht zu beobachten. Analoges würde für die Kompression eines Gases bei einer Temperatur, die höher als T_k liegt, gelten.

Als der Endpunkt der Dampfdruckkurve noch nicht bekannt war, hat man vergeblich versucht, die „permanenten“ Gase O_2 , H_2 und N_2 durch Kompression bei $t = 0^\circ$ zu verflüssigen. Es gelang nicht, weil diese Temperatur oberhalb der kritischen Temperaturen von O_2 ,

¹⁾ *Mathias*, Ann. chim. phys. (6) **21**, 69, 1890.

H_2 und N_2 liegt. Verdampfung oder Verflüssigung kann nur dann eintreten, wenn bei der betreffenden Änderung von p oder T , oder von beiden, die Dampfdruckkurve überschritten wird. Durchschneidet der Weg der Zustandsänderung die Dampfdruckkurve nicht, so tritt auch keine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften ein. Es können also Flüssigkeiten ohne diskontinuierliche Änderung ihrer Eigenschaften in verdünnte Gase verwandelt werden und umgekehrt.

Fragt man nach den atomistischen Gründen des kritischen Punktes, bei dem die beiden Phasen Dampf und Flüssigkeit identisch werden, so kann man folgendes angeben. Sowohl im Dampf als auch in der Flüssigkeit sind die Moleküle regellos im Raume verteilt; in aufeinander folgenden Momenten ändert sich diese Verteilung, bleibt aber eine regellose.

Da im kritischen Punkte die spezifischen Volumen der Flüssigkeit und ihres Dampfes dieselben sind, so müssen bei gleicher und sehr großer Anzahl Moleküle derselben Art in gleichen Volumen die beiden Aggregatzustände identisch sein. Andererseits vollzieht sich der Übergang von einem in den anderen Zustand ohne Energieänderung. Hieraus und aus der Gleichheit der spezifischen Volumen folgt die Identität aller Eigenschaften der beiden Aggregatzustände.

Die kritische Temperatur ist zuweilen als eine Grenztemperatur in dem Sinne aufgefaßt worden, daß unterhalb derselben Dampf und Flüssigkeit existieren können, oberhalb derselben aber nur der Dampf. Diese Auffassung ist aber nicht richtig, denn durch den kritischen Punkt, den Endpunkt der Dampfdruckkurve, geht keine Grenzlinie, welche das Gebiet oberhalb dieses Punktes von dem unterhalb desselben trennt. Die Unterscheidung beider Zustände, flüssig und dampfförmig, verliert von der kritischen Temperatur oder dem kritischen Druck an ihren Sinn, da bei Temperaturen oder Drucken, die größer sind als die kritischen, Kondensations- oder Verdampfungserscheinungen, die mit der Bildung zweier Phasen verknüpft sind, nicht mehr auftreten. Man kann diese Zustände als die hyperkritischen bezeichnen oder sie auch die liquiden oder fluiden nennen. Doch ist die letztere Bezeichnung nicht auf alle hyperkritischen anzuwenden, denn mit dem Druck wächst die Viskosität; bei sehr hohen Drucken werden auch oberhalb der kritischen Temperatur die Stoffe sehr viskos werden, ja vielleicht sogar ähnlich unseren festen Körpern. Das Reich der isotropen Zustände ist ein sehr weites, da es sich von den verdünntesten bis zu den kondensiertesten Zuständen der Materie erstreckt. Daher ist die Benennung einzelner Provinzen dieses Reiches mit besonderen Namen nicht zu vermeiden.

1. Das Druck-Volumen-Diagramm von Andrews¹⁾.

Bringt man in ein mit einem Manometer verbundenes geteiltes Glasrohr CO_2 und bestimmt das Volumen V des CO_2 in Abhängigkeit vom Druck p bei konstanter Temperatur, so erhält man die in Fig. 6 dargestellten Isothermen. Beginnt man bei $13,1^\circ$ von kleinen Drucken ausgehend das Volumen des CO_2 zu verkleinern, so ändern

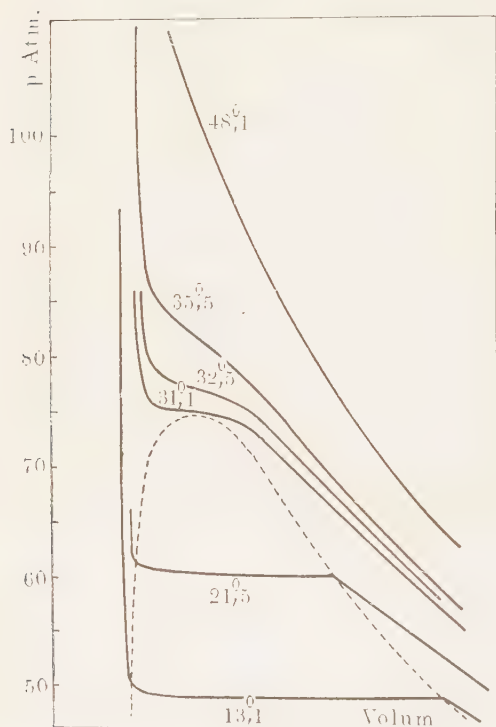


Fig. 6.

sich v und p auf einer hyperbelähnlichen Kurve. Nach Auftreten des ersten Nebels (Flüssigkeitströpfchen) wird der Druck vom Volumen unabhängig und bleibt es, wenn das CO_2 keine Beimengungen enthält, bis die letzte Spur des gasförmigen CO_2 verschwindet. Von hier an wächst bei geringer Volumenverkleinerung der Druck schnell an. Das flüssige CO_2 ist sehr wenig kompressibel, sein Gemenge mit Dampf ist in Abwesenheit von Beimengungen unendlich kompressibel. Die Volumenänderung bei der Kondensation pro 1 g CO_2 , Δv , nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet bei der kritischen Temperatur. Auf der Isotherme der kritischen

Temperatur findet sich ein Wendepunkt, dessen Tangente parallel der v -Achse ist. Die Koordinaten dieses Punktes geben den kritischen Druck p_k und das kritische Volumen v_k an, Δv wird in diesem Punkte verschwindend klein. Die Isothermen höherer Temperaturen zeigen zuerst noch ein Gebiet stärkerer Kompressibilität, das aber schon bei $48,1^\circ$ verschwunden ist.

¹⁾ Phil. Trans. Royal Soc. Lond. **159**, 575, 1869; **166**, 421, 1876. Pogg. Ann., Erg.-Bd. 5, 64, 1871.

Die gestrichelte Kurve, welche durch die Knicke der Isothermen geht, ist die Grenze zwischen dem Gebiet heterogener Zustände, in denen der Stoff in zwei Phasen: Dampf und Flüssigkeit, geteilt ist, und dem Gebiet homogener Zustände. Bei relativ großen Drucken und kleinem Volumen ist der Stoff flüssig, bei relativ kleinen Drucken und großem Volumen ist der Stoff gasförmig. Eine Grenze zwischen beiden Zuständen gibt es aber nicht. Ändert man den Druck, so daß der Punkt, der den Zustand des Systems darstellt, nicht in das heterogene Gebiet gelangt, so kann die Flüssigkeit kontinuierlich in Dampf und umgekehrt verwandelt werden, ohne daß eine Trennungsfläche, ein Meniskus, im Stoff auftritt, oder ohne daß sich sonstige Kondensations- oder Verdampfungserscheinungen bemerkbar machen: solche treten nur auf, wenn die Grenze des homogenen und heterogenen Gebietes überschritten wird.

Bezieht sich das Diagramm auf die Masseneinheit des Stoffes, so geben die Schnittpunkte der Grenzkurve mit einer Parallelen zur v -Achse die spezifischen Volumen der Flüssigkeit v' und des Dampfes v'' bei den dieser Parallelen entsprechenden Werten von T und p . Für jedes spezifische Volumen v des heterogenen Systems kann aus dem Diagramm das Verhältnis der Massen beider Phasen abgelesen werden. Da der Bruchteil der Gesamtmasse 1, der in Form von Dampf $x = \frac{v - v'}{v'' - v'}$, und der, welcher als Flüssigkeit vorhanden ist,

$$1 - x = \frac{v'' - v}{v'' - v'}, \text{ beträgt, so ist } \frac{x}{1 - x} = \frac{v - v'}{v'' - v}.$$

2. Die Bestimmung der kritischen Koordinaten.

Aus dem Isothermendiagramm kann man das Verhalten des Stoffes für andere vorgeschriebene Zustandsänderungen ableiten.

Beispielsweise kann man sich fragen, wie müssen beim Wachsen der Temperatur v und p geändert werden, damit ein unveränderlicher Bruchteil der Gesamtmasse als Dampf vorhanden ist. Es soll also die

Beziehung $x = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \text{konst.}$ gelten. Für einen bestimmten Wert

von x können die Abschnitte auf den horizontalen Teilen der Isothermen (Fig 6) leicht angegeben werden, durch welche der vorgeschriebene Weg der Zustandsänderung gehen muß. In Fig. 7 sind für einige x -Werte jene Wege dargestellt. Damit dieser Vorschrift genügt wird, müssen während der Zustandsänderung alle drei Variablen, p , v und T , geändert werden.

Erhitzt man eine Flüssigkeit, über der sich ihr Dampf befindet, in einem geschlossenen Glasrohr, also bei fast konstantem Volumen, so kann man der Figur leicht entnehmen, welche der beiden Phasen, die Flüssigkeit oder der Dampf, bei gegebenem Volumen verschwinden wird und bei welchem Druck das stattfinden wird. Die zu v und p gehörige Temperatur ist dem Diagramm der Volumenisothenmen zu entnehmen.

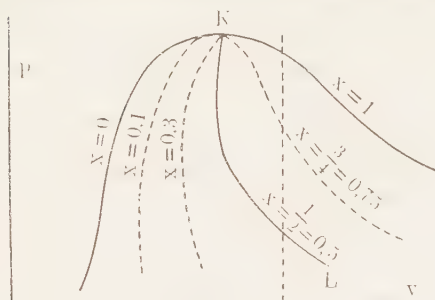


Fig. 7.

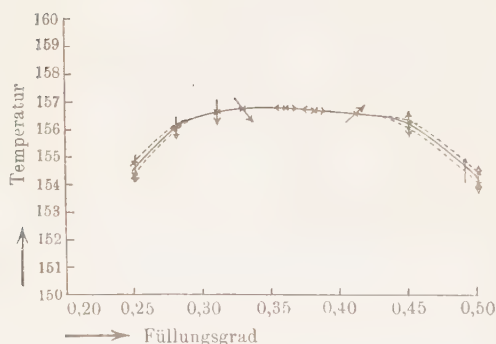


Fig. 8.

Meniskus in der Mitte des Rohres. Dieses Verhalten des Meniskus ergibt sich bei Berücksichtigung der x -Kurven (Fig. 7).

Bringt man in eine Reihe von Glasröhrchen gleichen Volumens verschiedene Mengen der Flüssigkeit, deren kritische Temperatur und deren kritisches Volumen bestimmt werden sollen, so wird die Temperatur, bei der der Meniskus verschwindet, ein Maximum in Abhängigkeit von v/m haben, da die Grenzkurve auf der vT -Ebene (Fig. 8) ein solches besitzt¹⁾. Die Temperatur dieses Maximums, t_k , ist die kritische Temperatur.

Kennt man das Volumen des Glasrohres v und die Masse des Stoffes m in demselben, so braucht man nur auf der v -Achse bei diesem Wert v/m eine Senkrechte zu errichten und ihren Schnittpunkt mit der Grenzkurve aufzusuchen, um jene Aufgabe zu lösen. Wenn das Volumen des Gemenges von Dampf und Flüssigkeit kleiner als das kritische Volumen v_k ist, so verschwindet beim Erhitzen der Dampf, indem der Meniskus in den oberen Teil des Rohres rückt, im anderen Falle die Flüssigkeit, indem der Meniskus in den unteren Teil des Rohres rückt; nur wenn man vom kritischen Volumen ausgeht, so verschwindet der

¹⁾ A. Stoletow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 303, 1893; 26, 26, 1894.

In Fig. 8 sind die Resultate der Bestimmung der kritischen Temperatur¹⁾ des SO_2 wiedergegeben. Die Pfeile der einzelnen Beobachtungspunkte geben die Richtungen an, in denen der Meniskus sich bei seinem Verschwinden bewegte; bei der maximalen Temperatur verschwand er in der Mitte des Röhrchens. Die oberen Punkte beziehen sich auf die Temperatur des Verschwindens des Meniskus, die unteren auf die seines Wiedererscheinens. Die kritische Temperatur des SO_2 ergab sich hiernach zu $157,26^\circ \pm 0,2$.

Die Bestimmung des kritischen Volumens nach dieser Methode ist weniger genau, da das Maximum der Kurve Fig. 8 ein sehr flaches ist. Wenn der zu untersuchende Stoff Beimengungen enthält, so findet sich auf der in dieser Weise bestimmten Grenzkurve in der Regel kein Maximum.

a) Die Regel des geraden Durchmessers.

Cailletet und *Mathias*²⁾ haben gefunden, daß die Kurve der Dichten der Flüssigkeiten und ihrer gesättigten Dämpfe einen geraden Durchmesser hat, auf dem der Wert der kritischen Dichte liegt. Bezeichnen δ und δ' die Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, die miteinander im Gleichgewicht sind, und Δ die kritische Dichte,

$$\frac{\delta'' - \delta'}{2} = \Delta + \alpha(t_k - t).$$

Bestimmt man für eine Reihe von Röhren, die verschiedene Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit enthalten, die Temperaturen des Verschwindens der einen Phase, und trägt diese Temperaturen in Abhängigkeit von der Dichte der Füllung auf, so geben diese Punkte die Dichte der einen Phase bei der Temperatur des Verschwindens der anderen an. Fig. 9 bezieht sich auf Bestimmungen am Methylalkohol. Legt man durch die gefundenen Punkte eine Kurve, nimmt dann aus der Dichte der Flüssigkeit und der des gesättigten

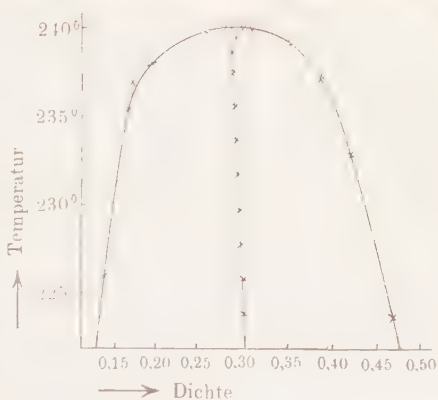


Fig. 9.

¹⁾ *M. Centnerszwer*, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 473, 1903.

²⁾ *C. r.* **102**, 1202, 1886; *E. Mathias*, Le Point critique des corps purs. Paris, Naud, 1904.

Dampfes bei derselben Temperatur das Mittel, und trägt diese in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhält man eine gerade Linie, den geraden Durchmesser, der durch den kritischen Punkt geht. Für Methylalkohol ergibt sich so die kritische Temperatur zu $240,20 \pm 0,2$ und die kritische Dichte zu $0,275^1$).

b) Bestimmung des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur.

Erhitzt man bei unveränderlichem Volumen eine Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf, so wird sich der Druck auf der Dampfdruckkurve ändern, solange beide Phasen vorhanden sind. Verschwindet aber eine der beiden, so wird der Druck die Dampfdruckkurve verlassen und sich entweder schneller oder langsamer ändern als zuvor. Bleibt nur die Flüssigkeit übrig, so wird sich der Druck schneller ändern als auf der Dampfdruckkurve, und bleibt nur der Dampf übrig, so wird sich der Druck langsamer ändern. Welche der beiden Phasen zuerst verschwindet, hängt ab vom Quotienten des konstanten Volumens, dividiert durch die Masse des Stoffes. Wenn dieser Quotient gleich dem kritischen Volumen v_k ist, so wird der Druck sich bei der Temperatursteigerung entlang der ganzen Dampfdruckkurve ändern und diese erst im kritischen Punkte verlassen. Wenn jener Quotient kleiner als v_k ist, so wird vor Erreichung des kritischen Punktes der Dampf

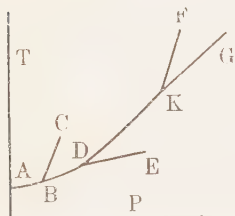


Fig. 10.

verschwinden und der Druck wird nicht mehr auf der Dampfdruckkurve AK (Fig. 10), sondern auf der isometrischen Linie der Flüssigkeit DE ansteigen. Wenn jener Quotient größer als v_k ist, so wird nach Verschwinden der Flüssigkeit der Druck von AK auf die isometrische Linie des Dampfes BC gelangen. Wählt man jenen Quotienten bei zwei Versuchen, das eine Mal ein wenig kleiner, das andere Mal ein wenig größer als v_k , so wird der Druck beim Erhitzen sich auf den Linien KF und KG ändern; ihr Schnittpunkt ist der gesuchte kritische Punkt K mit den Koordinaten p_k und t_k .

Nach dieser Methode bestimmten *Cailletet* und *Colardeau*²⁾ für Wasser im Stahlrohr t_k zu 366° und p_k zu 202 Atm.

¹⁾ Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 204, 1904.

²⁾ *Caillaudet et Colardeau*, Journ. de Phys. II, 10, 333, 1891.

c) Adiabatische Volumenvergrößerungen bei Temperaturen wenig oberhalb der kritischen.

FKD sei in Fig 11 die Grenzkurve des heterogenen Gebietes und BB_1 eine Isotherme. Durch adiabatische (schnelle) Druckverkleinerung gelangt der Stoff aus dem Zustande B in den Zustand C im heterogenen Gebiet; hierbei kondensiert sich ein Teil des Dampfes. Die Folge ist ein lebhaftes Sieden der gebildeten Flüssigkeit, die sich auf den wärmeren Gefäßwänden kondensiert. Je geringer aber der anfängliche Druck auf der Isotherme BB_1 ist, um so kleiner wird die Menge der kondensierten Flüssigkeit, die bei der Druckverkleinerung vom Punkte B_1 an überhaupt nicht mehr erscheint, weil die adiabatischen Kurven von Punkten kleineren Druckes als dem von B_1 nur im homogenen Gebiet verlaufen. Trifft eine Adiabate rechts vom Punkte K in das heterogene Gebiet, so tritt Kondensation ein; die Menge des kondensierten Dampfes ist aber, wie wir sahen, sehr verschieden. Befindet sich im Nebelkondensat ein thermometrischer Apparat von sehr geringer Wärmekapazität, so wird während des Siedens seine Temperatur steigen, und zwar höchstens bis zu der des kritischen Punktes K . Hierauf gründend hat man die kritischen Temperaturen von Gasen wie O_2 , N_2 , H_2 usw. bestimmt.

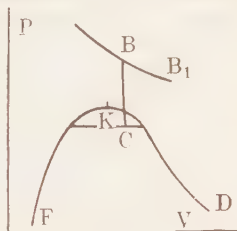


Fig. 11.

d) Abnorme Erscheinungen.

Von verschiedenen Autoren ist behauptet worden, daß der Gleichgewichtsdruck von Flüssigkeit und Dampf bei konstanter Temperatur von dem Massenverhältnis beider Phasen nicht unabhängig sei. Diese Abweichung vom normalen Verhalten der Einstoffsysteme, die besonders in der Nähe des kritischen Punktes deutlich hervortrete, sei dadurch bedingt, daß die Moleküle der Flüssigkeit von denen des Dampfes verschieden seien und ihre Umwandlung ineinander nicht mit großer Geschwindigkeit vor sich gehe.

Dagegen haben andere, *Kamerlingh Onnes*¹⁾, *Ramsay*²⁾ und *Kuenen*³⁾ zeigen können, daß ein Teil der vermeintlichen Abweichungen vom normalen Verhalten vor allem durch Beimengungen bedingt ist, und besonders von *Kuenen*⁴⁾ sind die kritischen Erschei-

¹⁾ Comm. Phys. Lab. Leiden, N. 68, 1901.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem 14, 486, 1894.

³⁾ Comm. Phys. Lab. Leiden, N. 17, 1901.

⁴⁾ *J. P. Kuenen*, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen. Leipzig 1906.

nungen in Zweistoffsystemen klargelegt worden. Ein anderer Teil der Abweichungen ist eine Folge der sich nur langsam ausgleichenden Dichte- und Konzentrationsunterschiede, und kann daher durch den von *Kuenen* eingeführten elektromagnetischen Rührer beseitigt werden.

Als das Resultat dieser Diskussionen hat sich ergeben, daß die bisher untersuchten Stoffe, wenn nur die Bedingung hinreichender chemischer Homogenität erfüllt ist, sich wie Einstoffsysteme verhalten. Der Gleichgewichtsdruck ist also von der Menge beider Phasen unabhängig, oder die spezifischen Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit sind ebenfalls unabhängig von der Menge der beiden Phasen und der Zeit. Je mehr die Bedingung der chemischen Homogenität erfüllt ist, desto normaler wird das Verhalten der Flüssigkeit.

Allerdings soll die Möglichkeit abnormen Verhaltens von bisher nicht untersuchten Flüssigkeiten nicht bestritten werden. Denn wenn der Dampf und die Flüssigkeit in demselben Zustandspunkte verschiedene molekulare Zusammensetzungen haben, und wenn eine ihrer Molekülarten in eine oder zwei andere sich verwandelt, so wird sich der betreffende Stoff wie ein Zweistoffsystem verhalten, und es können abnorme Erscheinungen auftreten.

C. Allgemeines über die Gleichgewichtskurven.

Die Dampfdruckkurven haben einen Endpunkt, den kritischen Punkt. Daher ist es möglich, eine Flüssigkeit kontinuierlich in einen verdünnten Dampf zu verwandeln, ohne daß es möglich wäre anzugeben, in welchem Punkte diese Zustandsänderung stattgefunden hat. Zu diesem Zwecke braucht man nur p und T so zu ändern, daß der Weg auf der pT -Ebene die Dampfdruckkurve nicht schneidet. Den Grund für die Möglichkeit einer solchen kontinuierlichen Verwandlung von Flüssigkeit in Dampf oder umgekehrt fanden wir in dem molekularen Aufbau der Flüssigkeiten und Dämpfe. In beiden Phasen befinden sich die Moleküle ihren Raumkoordinaten nach in regelloser Verteilung, daher werden beide Phasen identisch, wenn ihre beiden spezifischen Volumen einander gleich werden.

Bei einem Kristall und seiner Schmelze liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Im Kristall besetzen die orientierten Moleküle ein bestimmtes Raumgitter, während in der Schmelze die Moleküle räumlich regellos verteilt sind. Daher werden diese beiden Phasen nicht miteinander identisch werden, wenn ihre spezifischen Volumen in einem Zustandspunkt einander gleich werden. Aus diesem Grunde haben wir auch einen Endpunkt der Schmelzkurve analog dem kritischen

Punkt der Dampfdruckkurve nicht zu erwarten. Dasselbe gilt für die Gleichgewichtskurven zweier anisotroper Phasen. Da kontinuierliche Übergänge von einem Kristall zu seiner Schmelze bei ihrer angedeuteten Molekularstruktur nicht denkbar sind, so muß das Zustandsfeld des Kristalls von dem seiner Schmelze in der Weise getrennt sein, daß eine kontinuierliche Überführung des Kristalls in seine Schmelze unmöglich wird. Dieser Forderung würden die folgenden Möglichkeiten entsprechen:

Die Schmelzkurve verläuft zu unendlich hohen Temperaturen oder sie nähert sich asymptotisch einer maximalen Schmelztemperatur, oder sie hat ein Maximum und trifft schließlich auf die Druckachse oder schneidet zum zweitenmal die Sublimationskurve.

Jede dieser Möglichkeiten würde der Forderung genügen, daß ein kontinuierlicher Übergang vom Kristall in seine Schmelze und umgekehrt nicht eintreten darf.

Auf Grund allgemeiner atomistischer Erwägungen kann man zwischen den vier möglichen Formen der Schmelzkurve keine Entscheidung treffen. Hierzu sind noch spezielle Kenntnisse über das Verhalten eines Kristalls und seiner Schmelze notwendig. Würde man die Abhängigkeit der Volumendifferenz eines Kristalls und seiner Schmelze von p und T und die der Schmelzwärme kennen, so wäre es möglich, auf Grund der Gleichung von *Clausius* und *Clapeyron* den Verlauf der Schmelzkurve zu beurteilen.

1. Die neutralen Kurven.

Wenn das spezifische Volumen eines Kristalls bei kleinen Drucken kleiner ist als das seiner Schmelze $v' > v''$ und dieselbe Beziehung für die Kompressibilität

$$\frac{d_T v'}{d p} > \frac{d_T v''}{d p}$$

gilt, so werden die Volumenisothenmen beider Phasen sich schneiden (Fig. 12).

Da ferner für die Wärmeausdehnung ebenfalls die Regel gilt, daß die des Kristalls kleiner ist als die der Schmelze, daß also

$$\frac{d_p v'}{d T} > \frac{d_p v''}{d T},$$

so werden mit abnehmender Temperatur die Volumenisobaren eines Kristalls und seiner Schmelze konvergieren (Fig. 13); sie würden sich sogar schneiden, wenn nicht die Temperaturachse nach tieferen Temperaturen durch den absoluten Nullpunkt begrenzt wäre. Bei gewissen

Stoffen (Strontiumborat, Natriummetaphosphat und Arsentrioxyd) scheint dieser Schnittpunkt für $p = 1 \text{ kg/qcm}$ bei realisierbaren Temperaturen zu liegen.

Vervollständigen wir unsere Vorstellungen dadurch, daß wir uns über der pT -Ebene die Volumenflächen eines Kristalls und seiner Schmelze konstruiert denken, so haben wir zwei Flächen, die sich in einer Raumkurve schneiden. Projiziert man diese Raumkurve auf die

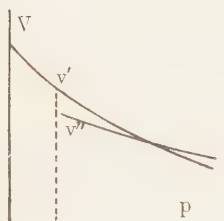


Fig. 12.

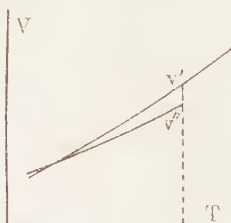


Fig. 13.

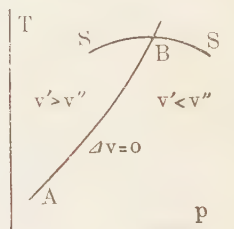


Fig. 14.

pT -Ebene, so teilt diese Projektion, die Kurve AB (Fig. 14), das Zustandsfeld in zwei Teile. In den Zustandspunkten des einen Teiles ist $v' > v''$, bei der Kristallisation tritt Volumenverkleinerung ein, und in denen des anderen Teiles ist $v' < v''$, hier tritt bei der Kristallisation Volumenvergrößerung ein. Diese Kurve der pT -Ebene wollen wir die neutrale Kurve des spezifischen Volumens nennen. Für die Änderungen des Volumens bei konstanter Temperatur mit dem Druck oder die bei konstantem Druck mit der Temperatur verschwinden auf der neutralen Kurve die folgenden Differenzen nicht:

$$\frac{d_T v'}{d p} - \frac{d_T v''}{d p} \quad \text{und} \quad \frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T}.$$

was aus der geometrischen Bedeutung der neutralen Kurve folgt.

Die neutralen Kurven sind auch für den Verlauf der Gleichgewichtskurven eines Kristalls und seiner Schmelze oder für die zweier Kristallarten von Bedeutung. Durchschneidet nämlich die Schmelzkurve die neutrale Kurve der spezifischen Volumen, so ist dieser Schnittpunkt ein Maximalpunkt der Schmelzkurve. Denn wenn in der Gleichung

$$\frac{d T}{d p} = \frac{\Delta v T}{R_p}$$

$\Delta v = 0$ wird, so wird auch $dT/dp = 0$ sein, da R_p einen endlichen Wert haben muß nach dem Satze, daß die neutralen Kurven des spezifischen Volumens und des Wärmeinhaltes nicht zusammenfallen können. Wenn aber $dT/dp = 0$ ist im Schnittpunkt der Schmelzkurve SS

mit der neutralen Kurve AB (Fig. 14), so wird dieser Punkt ein Maximalpunkt der Schmelzkurve sein müssen, da dT/dp in diesem Punkte sein Vorzeichen wechselt.

Konstruiert man die Flächen des Wärmeinhaltes für die Masseneinheit eines Stoffes als Kristall und Flüssigkeit über der pT -Ebene (als Wärmeinhalt soll hier die Wärmemenge bezeichnet werden, die der Masseneinheit des Stoffes bei konstantem Druck bei der Erwärmung von $T = 0$ bis T zuzuführen ist), so ist die Differenz der beiden Ordinaten in demselben Zustandspunkt gleich R_p , der gesamten Schmelzwärme (einschließlich der äußeren Arbeit $p \cdot \Delta v$).

Die neutrale Kurve der beiden Flächen des Wärmeinhaltes verläuft in der Regel bei hohen Drucken, da R_p bei kleinem Druck auch bei $T = 0$ noch einen merklichen positiven Wert hat. In Fig. 15 ist der Verlauf der neutralen Kurve CD , auf der $R_p = 0$ ist, angedeutet. Im Schnittpunkt der Gleichgewichtskurve SS mit der neutralen Kurve CD wird $dT/dp = \infty$, weil $\Delta v T$ einen endlichen Wert hat, während $R_p = 0$ ist. In diesem Schnittpunkt steht also die Tangente an die Gleichgewichtskurve senkrecht auf der p -Achse, und da R_p hier von positiven zu negativen Werten durch den Nullwert geht, wobei $\Delta v T$ ständig positive Werte hat, so springt dT/dp in jenem Schnittpunkt vom Werte $+\infty$ zum Werte $-\infty$ und die Gleichgewichtskurve SS wird in diesem Punkte rückläufig.



Fig. 15.

2. Die Formen der Gleichgewichtskurven.

Die Lage der neutralen Kurven $\Delta v = 0$ und $R_p = 0$, und die des Tripelpunktes: Dampf, Flüssigkeit, Kristall bestimmen die Form der Gleichgewichtskurven. Nicht jede Lage der beiden neutralen Kurven ist zulässig. Würde die neutrale Kurve $R_p = 0$ für das Gleichgewicht: Kristall und Schmelze, auf der pT -Ebene oberhalb der neutralen Kurve $\Delta v = 0$ verlaufen, so müßte die Schmelzkurve mit wachsendem Druck zu beliebig hohen Temperaturen verlaufen, was aber mit unseren molekularkinetischen Vorstellungen über den Schmelzvorgang nicht gut zu vereinigen ist, denn es ist zu erwarten, daß die lebendige Kraft der schwingenden Bewegungen der Moleküle um ihre Gitterpunkte die das Gitter zusammenhaltenden Kräfte bei hinreichender Steigerung der Temperatur überwinden wird. Dieselbe Schwierigkeit würde sich geltend machen, wenn die neutrale Kurve $R_p = 0$ steiler verlief als die neutrale Kurve $\Delta v = 0$.

Demnach bleiben nur folgende Fälle übrig: die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ liegt über der neutralen Kurve $R_p = 0$, und wenn sie sich

schneiden, so muß die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ steiler verlaufen als die, auf der $R_p = 0$ ist. Wenn sich die beiden neutralen Kurven auf der pT -Ebene bei positiven Werten von T schneiden, dann ist die vollständig entwickelte Form der Gleichgewichtskurve, einer in sich geschlossenen Kurve, möglich.

Die Schmelzwärme R_p ist gleich der Summe aus der Energiedifferenz beider Phasen plus der äußeren Arbeit bei ihrer Umwandlung

$$R_p = \Delta E + p \cdot \Delta v.$$

Bei den Stoffen, die bei kleinen Drucken im Kristallzustande stabil sind, hat R_p bis zur Temperatur des absoluten Nullpunktes positive Werte, soviel bisher hierüber bekannt geworden ist. Dann ist der Energiegehalt E der isotropen Phase bei allen Temperaturen größer als der der anisotropen, ΔE also positiv, und da die äußere Arbeit beim Übergange in die isotrope Phase, $p \cdot \Delta v$, bei kleinen Drucken ohne Bedeutung ist, so hat man zur isothermen Umwandlung der anisotropen Phase in die isotrope Wärme zuzuführen. R_p ist also positiv. Bei hohen Drucken nach Überschreitung der neutralen Kurve, auf der $\Delta v = 0$ ist, wird aber Δv negativ, und daher muß R_p bei hinreichend hohem Druck sein Vorzeichen wechseln.

Für die Lage der neutralen Kurve, auf der $R_p = 0$ ist, ergibt sich in unserem Falle bei $T = 0$ und positivem ΔE , daß die neutrale Kurve, auf der $R_p = 0$ ist, die p -Achse bei einem höheren Druck schneiden muß als die neutrale Kurve, auf der $\Delta v = 0$ ist. In diesem Falle würde sich eine Form der Schmelzkurve ergeben, wie sie in Fig. 16 dargestellt ist. Die Dampfdruckkurve fällt in dieser Darstellung mit der T -Achse zusammen.

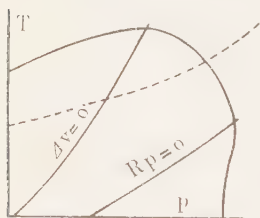


Fig. 16.

Der Stoff ist im glasartig-isotropen Zustande auf dem ganzen Felde, das von der Schmelzkurve und den Koordinatenachsen umgrenzt wird, instabil, das Zustandsfeld seiner stabilen Zustände liegt bei sehr hohen Drucken. Zwischen diesem Zustande und dem flüssigen Zustande gibt es keine Gleichgewichtskurve. Sowohl mit abnehmender Temperatur, als auch mit steigendem Druck nimmt die Viskosität der Flüssigkeiten zu, daher ist es möglich, sie sowohl bei hinreichender Unterkühlung als auch bei hinreichender Drucksteigerung zuerst in viskose Massen und dann in glasartige zu verwandeln, und natürlich wird diese Veränderung erst recht vor sich gehen, wenn man sowohl den Druck steigert, als auch die Temperatur erniedrigt, doch muß der Stoff im Zustandsfelde des isotropen Zustandes bleiben, wenn eine

Entglasung vermieden werden soll. Die gestrichelte Kurve gibt die p - und T -Werte an, bei denen die Flüssigkeit sehr viskos wird.

Bei Stoffen, die unter Volumenverkleinerung schon bei kleineren Drucken schmelzen, bei denen die neutrale Kurve, auf der $\Delta v = 0$ ist, in Gebiete fällt, in denen der anisotrope Zustand nicht realisierbar ist, kann die Form der Schmelzkurve die in Fig. 17 dargestellte sein.

Was für die Schmelzkurven gilt, wird im allgemeinen auch für die Gleichgewichtskurven zweier anisotroper Phasen, die Umwandlungskurven, gelten. Doch ist hier die Wahrscheinlichkeit des Auftretens voll entwickelter Gleichgewichtskurven noch geringer als bei den Schmelzkurven, da viele Umwandlungskurven die Schmelzkurven schneiden und dadurch abbrechen werden. Die Umwandlungskurven enden in Tripelpunkten oder schneiden die Druckachse, was im Einklang steht mit dem allgemeinen Satz, daß die Zustands-

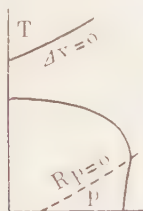


Fig. 17.

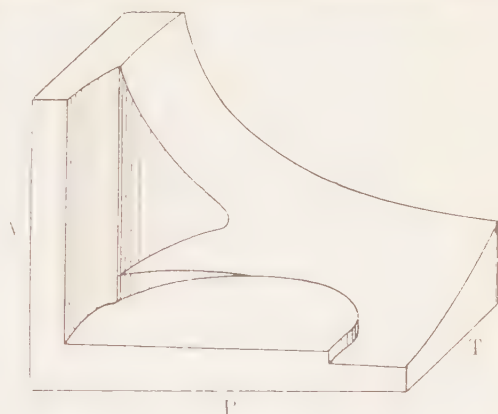


Fig. 18.

felder anisotroper Phasen begrenzte sind, daß also auf Gleichgewichtskurven, die sich auf Gleichgewichte beziehen, an denen mindestens eine anisotrope Phase teilnimmt, kritische Punkte nicht auftreten.

Die Schnittpunkte der Gleichgewichtskurven mit den neutralen Kurven, die maximale Gleichgewichtstemperatur, bei der $\Delta v = 0$ ist, und der maximale Gleichgewichtsdruck, bei dem $R_p = 0$ ist, sind beide zur Beobachtung gelangt und genauer untersucht worden: so die maximale Gleichgewichtstemperatur für die Schmelzkurve des Glaubersalzes und die Umwandlungskurve von rotem in gelbes HgJ_2 , der maximale Gleichgewichtsdruck für die Umwandlungskurve von Eis I in Eis III und die Gleichgewichtskurve der beiden Benzolformen I und II. Näheres hierüber ist bei den betreffenden Zustandsdiagrammen nachzusehen.

In Fig. 18 ist die Volumenfläche über der pT -Ebene dargestellt. Auf ihr sind zum Ausdruck gebracht: die diskontinuierliche Volumen-

änderung auf der Sublimationskurve sowie auf der Dampfdruckkurve, die im kritischen Punkt verschwindet, und die Volumenänderung beim Schmelzen, die bei dem maximalen Schmelzpunkt ihr Vorzeichen wechselt.

3. Die Änderung der Eigenschaften bei der Änderung des Aggregatzustandes.

Wir können die Eigenschaften nach ihren Änderungen bei Änderungen des Aggregatzustandes in zwei Gruppen teilen.

Die Eigenschaften der ersten Gruppe: das Volumen, der Wärmehalt, das elektrische Leitvermögen, die magnetische Suszeptibilität und die Löslichkeit fremder Stoffe ändern sich bei Änderung des Aggregatzustandes im allgemeinen diskontinuierlich. Nur in singulären Punkten der Gleichgewichtskurven zweier verschiedener Aggregatzustände, in den Schnittpunkten der neutralen Linien mit den Gleichgewichtskurven, kann die diskontinuierliche Änderung dieser Eigenschaften fehlen.

Die Eigenschaften der zweiten Gruppe: der Dampfdruck, das thermodynamische Potential, die Löslichkeit eines Stoffes, in dem sich die Änderung des Aggregatzustandes vollzieht, in einer anderen Phase ohne Änderung des Aggregatzustandes und die elektromotorische Kraft von Umwandlungselementen ändern sich bei Änderungen des Aggregatzustandes nie in diskontinuierlicher Weise.

Wenn in den singulären Punkten der Gleichgewichtskurve, ihren Schnittpunkten mit den neutralen Kurven, für die Eigenschaften der ersten Gruppe eine diskontinuierliche Änderung bei der Umwandlung des Stoffes nicht eintritt, so treten doch in den Differentialquotienten dieser Eigenschaften nach p und T diskontinuierliche Änderungen auf, die Eigenschaftsisothermen oder -isobaren schneiden sich beim Gleichgewichtspunkt unter einem größeren oder kleineren Winkel. Dasselbe gilt auch für die Differentialquotienten der Eigenschaften der zweiten Gruppe nach p und T .

Für die Praxis der Feststellung von Umwandlungspunkten ergeben sich hieraus folgende Regeln:

1. Die Messung der Eigenschaften der ersten Gruppe behufs Auffinden von Umwandlungspunkten stellt geringere Anforderungen an die Genauigkeit der Messung, als die Messung der der zweiten Gruppe.

2. Wenn der Isotherme oder Isobare einer Eigenschaft der ersten Gruppe die Diskontinuität bei der Umwandlung fehlt, so wird dieselbe auf den entsprechenden Kurven des ersten Differentialquotienten der Eigenschaft in Abhängigkeit von dem Druck bzw. der Temperatur auftreten.

Stellt man die Eigenschaften der Stoffe in ihrer Abhängigkeit von p und T dar, indem man auf der pT -Ebene Senkrechte errichtet, deren Längen proportional den Werten der betreffenden Eigenschaften sind, und denkt sich durch die Enden zusammengehöriger Senkrechten eine Fläche gelegt, so treten auf den Flächen der Eigenschaften der ersten Gruppe Diskontinuitäten auf. Projiziert man diese auf die pT -Ebene, so fallen diese Projektionen der Diskontinuitäten auf den Flächen verschiedener Eigenschaften zusammen. Diese Kurven der pT -Ebene sind die Gleichgewichtskurven der Aggregatzustände des betreffenden Stoffes.

Stellt man in derselben Weise die Eigenschaften der zweiten Gruppe dar, so finden sich auf diesen Flächen keine Diskontinuitäten wie auf den Eigenschaftsflächen der ersten Gruppe, sondern an ihrer Stelle nur Kanten, in denen sich die Eigenschaftsflächen verschiedener Aggregatzustände schneiden. Die Projektionen dieser Kanten auf die pT -Ebene fallen für einen Stoff wieder zusammen und sind für diesen Stoff identisch mit den Projektionen der Diskontinuitäten der Eigenschaftsflächen der ersten Gruppe, und identisch mit den Gleichgewichtskurven der Aggregatzustände des betreffenden Stoffes.

4. Weitere grundsätzliche Unterschiede zwischen den Gleichgewichten zweier isotroper Phasen und denen mit mindestens einer anisotropen.

Beim Übergange von der dampfförmigen zur flüssigen Phase würde sich das Volumen, wenn eine Spaltung des Stoffes in zwei Phasen nicht eintreten würde, auf einer Isotherme ändern, welche die Gestalt der Kurve $caegfbd$ hat (Fig. 19). Bekanntlich fordert die Kontinuitätstheorie des flüssigen und dampfförmigen Zustandes in der Zustandsgleichung von *van der Waals* $(v - b)(p + v/a^2) = RT$ für einen beliebigen Druck entweder nur einen oder drei reelle Werte von v , da jene Gleichung vom dritten Grade ist. Ein reeller v -Wert für einen beliebigen Druck findet sich auf den hyperkritischen Isothermen, drei reelle v -Werte für gewisse Druckintervalle unterhalb der kritischen Isotherme. Der Teil $aegf/b$ der Isotherme muß bekanntlich so verlaufen, daß die beiden Flächenstücke aeg und gfb einander gleich sind. Ein Teil des Kurvenstückes ac und ein Teil des Kurvenstückes bf können wirklich festgelegt werden, da der Druck auf dem Dampfe etwas über den Gleichgewichtsdruck erhöht werden kann, ohne daß Kondensation eintritt, und da auf der Flüssigkeit der

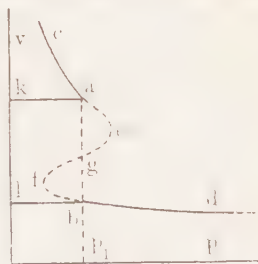


Fig. 19.

Druck unter den Dampfdruck erniedrigt werden kann, ohne daß Dampfbildung einzutreten braucht. Aber das Stück egf , auf dem mit wachsendem Volumen der Druck wächst, ist unrealisierbar.

Da Flüssigkeiten erheblichen Zugkräften ausgesetzt werden können, bevor sie zerreißen, so muß der Punkt f des Isothermenstückes gfb weit ins Gebiet negativer Drucke verschoben gedacht werden. *J. Meyer*¹⁾ hat den Ast bf für Wasser und Alkohol bis zu Zugkräften von etwa 30 kg/qcm und für Äther sogar bis 78 kg/qcm verfolgen können und gezeigt, daß er die Fortsetzung der Flüssigkeitsisotherme db bei positiven Drucken bildet.

Bei den Volumenisoothermen eines Stoffes im flüssigen und kristallisierten Zustande liegen die Dinge ganz anders. Einerseits kann die Isotherme der Flüssigkeit, Kurve 2, Fig. 20, wenn nur das spontane

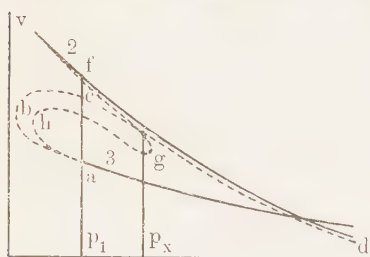


Fig. 20.

Kristallisationsvermögen des Stoffes gering ist, bis zu beliebig hohen Drucken verfolgt werden, andererseits aber kann der Druck auf einem Kristall nicht unter den Gleichgewichtsdruck p_1 erniedrigt werden, ohne daß hierbei der Kristall ins Schmelzen gerät. Diese Behauptung gründet sich auf die Erfahrung, daß bei Druckerniedrigung auf voll-

ständig kristallisierten Massen die Schmelzung genau im Momente der Überschreitung der Schmelzkurve beginnt, während andererseits bei der Drucksteigerung auf einer vollständig flüssigen Masse die Kristallisation nach Überschreitung der Schmelzkurve um Hunderte und Tausende von Atmosphären nicht eintritt, wenn nur das spontane Kristallisationsvermögen genügend gering ist.

Diese Tatsachen sind für die Beurteilung der Frage von Bedeutung, ob man berechtigt ist, sich einen kontinuierlichen Übergang von einer isotropen zu einer anisotropen Phase in der Art des bekannten kontinuierlichen, wenn auch nur teilweise realisierbaren Überganges vom flüssigen zum dampfförmigen Zustande auf der Isotherme $dbfgeac$ (Fig. 19) vorzustellen.

Wollte man, um die Abhängigkeit des Volumens eines Kristalls und seiner Schmelze vom Druck durch eine Gleichung dritten Grades, ähnlich der von *van der Waals*, darzustellen, eine Schleife analog der Schleife $aeffb$ (Fig. 19) konstruieren, und würde man hierbei nicht berücksichtigen, daß die Isotherme der Flüssigkeit zu unendlich hohen

¹⁾ *J. Meyer*, Zu Kenntnis negativer Drucke in Flüssigkeiten. Abhandl. d. Bunsenges. 3, Nr. 1, 1911.

Drucken verläuft, so würde man durch Konstruktion der Schleife *fgba* (Fig. 20) in der Tat zu 3 Volumen bei demselben Druck gelangen, man hätte aber beim Druck p_x noch ein viertes Volumen des Stoffes auf dem vernachlässigten Ast der Volumenisotheime, 2, der Schmelze. Für ein gewisses Druckintervall würde man bei dieser Art der Konstruktion immer zu einem vierten Volumen und einer bedenklichen Gabelung der Isotheime gelangen, und müßte daher jede Gleichung dritten Grades als zur Darstellung des Überganges vom isotropen zum anisotropen Zustande ungeeignet vermeiden. Diese Schwierigkeiten, die sich einer Zustandsgleichung dritten Grades, welche auch den anisotropen Zustand umfassen soll, entgegenstellen, konnte man nur dann vermeiden, wenn man die Konstruktion der Schleife in der Weise ausführt, wie es die Kurve *abcd* (Fig. 20) andeutet. Die Kurve *cd* müßte sich in ihrem weiteren Verlauf asymptotisch der Isotheime der Schmelze, der Kurve 2, nähern. Dann könnten das Flächenstück *abc* und das Flächenstück *cf* ∞ , welches zwischen der Isotheime 2 und der nach $p = \infty$ verlängerten Kurve *cd* liegt, einander gleich werden. In dieser Weise hätte man allerdings die Schwierigkeit des vierten Volumens vermieden, aber man hätte nichts gewonnen, denn der Anbringung der Schleife *abcd* würde die Tatsache, daß man einen Kristall bei Drucken unterhalb des Schmelzdruckes p_1 nicht realisieren kann, nicht entsprechen, und keine Beobachtung weist auf die Berechtigung der Annahme der Volumen, die der Kurve *cd* entsprechen, hin.

Während man Flüssigkeiten, besonders in kleinen Mengen, suspendiert in einer anderen Flüssigkeit, dauernd überhitzen kann, wobei ihr Volumen und ihre anderen Eigenschaften durch die Werte von p und T eindeutig bestimmt sind, kann eine Überhitzung eines Kristalls in diesem Sinne nicht ausgeführt werden. Ein Kristall beginnt bei Erreichung seines Schmelzpunktes, der Gleichgewichtstemperatur mit seiner Schmelze, zu schmelzen. Wenn seine lineare, maximale Kristallisationsgeschwindigkeit groß ist, so ist auch seine Schmelzgeschwindigkeit groß, und die abschmelzende Menge entspricht der heranströmenden Wärmemenge. In diesem Fall ist der Schmelzpunkt eine nicht zu überschreitende Temperatur für die Existenz des Kristalls. Wenn dagegen die lineare, maximale Kristallisationsgeschwindigkeit klein ist, so gilt dasselbe auch für die Schmelzgeschwindigkeit, und in diesem Fall ist es bei starkem Wärmefluß möglich, daß die Temperatur des Kristalls über die des Schmelzpunktes steigt. Der Kristall verbleibt aber hierbei nicht in einem statischen Zustande wie eine überhitzte Flüssigkeit, sondern er schmilzt beständig, und zwar um so schneller, je mehr seine Temperatur den Schmelzpunkt übertrifft. (Siehe auch das Kapitel Überhitzung von Kristallen.) Man würde daher mit der Er-

fahrung in Gegensatz kommen, wollte man zwischen der Volumen-isobare eines Kristalls und seiner Schmelze eine Schleife konstruieren. Wollte man aber doch eine solche Konstruktion vornehmen, so müßte man, um das Auftreten eines vierten Volumens zu vermeiden, an der Isobare des Kristalls (Fig. 21, Kurve 3) die Schleife $abcd$ so konstruieren, daß der Ast cd bei $T = 0$ die Isobare der isotropen Phase trifft. In der

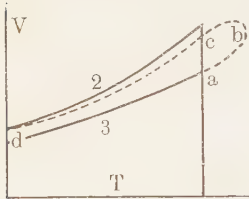


Fig. 21.

Erfahrung findet man aber auch für diese Konstruktion keine Stütze, denn man hat für die Volumen des Kurvenastes dc keine Hinweise.

Der der Kondensation von Dampf in mancher Beziehung analoge Prozeß der Kristallisation ist also gerade in Hinsicht auf kontinuierlich sich ändernde Zwischenzustände, in denen der Stoff nur eine Phase erfüllt, dem Prozeß der Verdampfung nicht zu vergleichen. Der Erfahrung nach sind solche Zwischenzustände unbekannt und die Atomistik der anisotropen Zustände läßt die Möglichkeit ihres Auftretens auch nicht zu.

5. Die Koordinaten der Schmelzkurven.

Sämtliche Schmelzkurven krümmen sich konkav zur p -Achse. Vom Tripelpunkt bis 3000 kg/qcm kann die Abhängigkeit der Schmelzpunktserhöhung Δt vom Druck p durch die Formel: $\Delta t = ap - bp^2$ dargestellt werden, weil in diesem Druckgebiet R_p sich auf der Schmelzkurve nicht merklich ändert und $\Delta v T$ linear vom Druck abhängt. Daher kann man auch die Gleichung der Schmelzkurven in folgender Form schreiben:

$$T - T_{p=0} = \frac{\Delta v T}{R_p} p - \frac{1}{2 R_p} \left(\frac{d(\Delta v T)}{dp} \right) p^2.$$

Bei höheren Drucken nimmt aber Δv mit wachsendem Druck langsamer ab als bei Drucken bis 3000 kg/qcm. Daher liegt auch ihr Maximum bei sehr viel höheren Drucken, als aus dem Verlauf der Schmelzkurven von 0 bis 3000 kg/qcm zu erwarten ist.

Zur Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurven muß in druckfesten, undurchsichtigen Gefäßen gearbeitet werden. Es kommen in erster Linie die Methoden in Betracht, die sich auf die Volumenänderung beim Schmelzen gründen. Man kann entweder bei fast konstantem Volumen die Änderungen des Druckes bei Änderung der Temperatur beobachten, also $p T$ -Kurven feststellen, oder bei konstanter Temperatur das Volumen ändern und die diesen Änderungen folgenden Druckänderungen beobachten. Das erste Verfahren dient gewöhnlich zur ersten Orientierung über den Verlauf der Schmelz- und Um-

wandlungskurven, das zweite zur genaueren Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes für eine bestimmte Temperatur. Da der Gleichgewichtsdruck nach einer Volumenänderung sowohl bei steigendem als auch bei fallendem Druck erreicht werden kann, so kann man ihn zwischen zwei Enddrucke einschließen.

Die Volumenänderungen beim Schmelzen auf der Schmelzkurve können durch das Verfahren des beweglichen, dicht schließenden Kolbens bestimmt werden. Es ist nämlich gelungen, in einem Stahlzylinder bewegliche Kolben zu konstruieren, die bis zu hohen Drucken dicht schließen. Vergrößert man das Volumen eines abgeschlossenen Gefäßes mittels eines solchen Kolbens, so sinkt der Druck im Gefäß, das den zu untersuchenden Stoff und die druckübertragende Flüssigkeit enthält. Befand sich der Stoff anfangs in einem Zustandspunkte der Schmelzkurve als kristallisierte Masse, so schmilzt er. Nachdem er vollständig geschmolzen ist, wird der ursprüngliche Druck wieder hergestellt. Wenn die Temperatur zu Beginn und zum Schluß des Versuches dieselbe ist, so gibt die Verschiebung des Kolbens die Volumenänderung der vorhandenen Masse beim Schmelzen an.

Nach Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurve können die dT/dp -Werte für ihre Punkte ermittelt werden, für die die Δv -Werte bestimmt werden. Dann ergeben sich aus der Formel von *Clausius-Clapeyron* die Werte der Schmelzwärmen¹⁾.

a) Die Schmelzkurve des Glaubersalzes.

Den Verlauf einer Schmelzkurve mit einem Maximum gibt die Schmelzkurve des Glaubersalzes wieder.

Beim Schmelzen von 100 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bilden sich bei $p = 1 \text{ kg}$ 18,1 g wasserfreies Salz und eine gesättigte Lösung. Bei 3000 kg qcm bilden sich aus 100 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 10,4 g wasserfreies Salz. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt also auf der Schmelzkurve zu, es verschwindet aber keine der drei Phasen. Da dieses Gleichgewicht ein vollständiges ist, oder da es nur einen Freiheitsgrad hat, so ist die Gleichung von *Clausius-Clapeyron* hier ebenso anwendbar wie auf das Zweiphasengleichgewicht.

In Fig. 22 sind eine Reihe von pT -Kurven dargestellt. Wenn das Erwärmen des Stoffes im druckfesten Gefäß sehr langsam vorgenommen wird, so fallen die fast horizontalen Stücke der pT -Kurven mit den Schmelzkurven zusammen. Außerdem wurden die Koordinaten der Schmelzkurve noch aus den Volumenänderungen beim Schmelzen

¹⁾ Eine eingehendere Beschreibung der experimentellen Methoden findet man: *Aggregatzustände* (Leipzig, L. Voss, 1923), S. 76—93.

in Abhängigkeit vom Druck und der konstanten Schmelzwärme $R_p = 43 \times 51,5 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ berechnet. Diese Punkte liegen auf der gestrichelten Kurve.

Was auf der Schmelzkurve des Glaubersalzes so deutlich hervortritt, daß im ersten Quadranten der Schmelzkurve Δv bei wachsendem Druck abnimmt, im zweiten Quadranten aber wachsende negative Werte annimmt, während im ersten Quadranten dT/dp abnimmt,

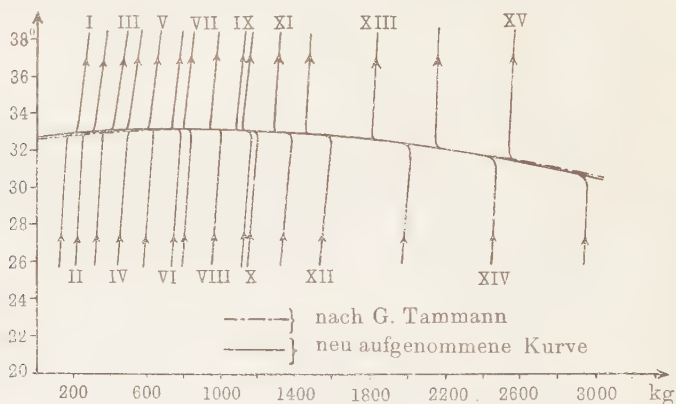


Fig. 22.

im zweiten aber mit dem Druck wächst, das gilt für alle bisher gemessenen Schmelzkurven, die allerdings entweder nur im ersten oder nur im zweiten Quadranten bekannt sind. Kurven des zweiten Quadranten sind die Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises, des Wismuts und des $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}^1$.

Man darf sich also vorstellen, daß die bekannten Stücke der Schmelzkurven durch Koordinatenverschiebung aus einer in sich geschlossenen Kurve entstanden sind, wie auf S. 21 bis 23 auseinandergesetzt wurde.

b) Die Koordinaten anderer Schmelzkurven.

Von etwa 40 Stoffen sind die Koordinaten der Schmelzkurven bis 3000 kg/qcm und von etwa 20 Stoffen bis 12000 kg/qcm²) festgestellt worden. In der folgenden Tabelle sind für einige Stoffe neben den Koordinaten der Schmelzkurven die Volumenänderungen beim Schmelzen und die aus diesen und den zugehörigen dT/dp -Werten berechneten Schmelzwärmen angegeben.

¹) Kristallisieren und Schmelzen, S. 203.

²) Aggregatzustände. Leipzig, L. Voss, 1923.

Messungen von *Bridgman*¹⁾.

p kg/qcm	Kalium			Natrium			Kohlenstoffdioxid		
	t	$\Delta v \cdot 10^5$ ccm/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v \cdot 10^5$ ccm/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v \cdot 10^5$ ccm/g	R_p kg m/g
1	62,5	2680	5,51	97,6	2787	12,90	— 56,6	—	—
1 000	78,7	2368	5,81	105,9	2555	12,46	— 37,3	—	—
2 000	92,4	2104	6,02	114,2	2362	12,16	— 20,5	—	—
3 000	104,7	1877	6,15	121,9	2203	12,00	— 5,5	10 710	19,92
4 000	115,3	1676	6,22	129,8	2072	11,93	8,5	979	20,77
5 000	126,0	1504	6,21	135,8	1968	11,94	21,4	896	21,39
6 000	135,4	1347	6,12	142,5	1873	11,99	33,1	922	21,77
7 000	144,1	1205	6,00	148,9	1790	12,10	44,2	755	21,90
8 000	152,5	1073	5,85	154,8	1711	12,22	55,2	697	21,84
9 000	160,1	950	5,67	161,0	1634	12,35	65,8	644	21,90
10 000	167,0	838	5,43	166,7	1556	12,48	75,4	602	22,06
11 000	173,6	738	5,16	172,2	1476	12,60	84,6	564	22,28
12 000	179,6	642	4,83	177,2	1398	12,72	93,5	531	22,54

p kg/qcm	Quecksilber			p kg/qcm	Chloroform			Anilin		
	t	$\Delta v \cdot 10^5$ ccm/g	R_p kg m/g		t	$\Delta v \cdot 10^4$ ccm/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v \cdot 10^5$ kg m/g	R_p kg m/g
2 000	— 28,66	252,5	2,848	1	— 61,0	—	—	— 6,4	854	11,20
4 002	— 18,48	251,2	2,951	1 000	— 45,7	—	—	13,1	784	11,94
6 005	— 8,31	248,6	3,041	2 000	— 28,3	—	—	31,6	724	12,66
8 018	1,87	244,3	3,114	3 000	— 12,1	530	8,70	48,7	673	13,33
10 034	12,06	237,7	3,154	4 000	3,4	498	9,10	64,5	631	13,95
12 064	22,24	229,6	3,165	5 000	18,2	467	9,43	79,0	594	14,48
—	—	—	—	6 000	32,4	438	9,65	93,2	561	14,93
—	—	—	—	7 000	45,6	412	9,81	106,5	530	15,36
—	—	—	—	8 000	58,6	389	9,93	119,1	502	15,73
—	—	—	—	9 000	71,3	368	10,00	131,5	476	16,06
—	—	—	—	10 000	83,7	350	10,08	143,2	451	16,38
—	—	—	—	11 000	96,1	334	10,20	154,7	427	16,60
—	—	—	—	12 000	107,9	321	10,35	165,3	405	16,69

Die Messungen *Bridgmans* haben in Übereinstimmung mit den Angaben des Verfassers ergeben, daß über 3000 kg die Schmelzkurven geradliniger verlaufen als unter 3000 kg. Dadurch werden ihre Maxima zu viel höheren Drucken verschoben, als anfänglich auf Grund der Kurvenstücke bis 3000 kg zu erwarten war. Bei Kalium, bei dem der Druck des Maximums am tiefsten von allen Schmelzkurven *Bridgmans* liegt, dürfte sich das Maximum bei 20000 bis 30000 kg befinden. Bei einer Reihe von Salzhydraten ist das Maximum bei viel kleineren Drucken zu erwarten, und dasselbe gilt für die tertiären Alkohole, deren Schmelzkurven daher von Interesse wären.

¹⁾ Phys. Rev. **3**, 127, 1914; **6**, 1. 1915.

Bei den stabilen Kristallformen hat Δv in der Regel so erhebliche Werte, daß das Maximum der Schmelzkurve bei sehr hohen Drucken liegt. Unter den instabilen Kristallformen finden sich aber nicht selten solche, denen ein viel kleineres Δv zukommt und seltener Kristallarten, deren Δv einen verschwindenden Wert haben muß, da die Sphärolithe dieser Kristallarten so durchsichtig sind, daß sie sich der Beobachtung leicht entziehen. Die Undurchsichtigkeit der Sphärolithe ist wohl auf Spalten zurückzuführen, die von der Schmelze nicht erfüllt sind, und je größer die Kontraktion bei der Kristallisation ist, um so trüber oder undurchsichtiger erscheinen die Sphärolithe. Wenn also ein Sphärolith fast so durchsichtig wie die Schmelze ist, so hat sein Δv einen sehr geringen Wert. Besonders durchsichtige Sphärolithe bilden sich aus den Schmelzen des Menthols. Bei der Abkühlung trüben sie sich stark infolge einer Umwandlung in eine stabile Form. In den Schmelzen des Betols bilden sich zuweilen neben vielen trüben Sphärolithen auch ganz durchsichtige, deren Gegenwart man nur unter gekreuzten Nicols erkennt. Leider sind diese Gebilde so wenig beständig, daß man den Verlauf ihrer Schmelzkurven nicht bestimmen kann.

c) Der Verlauf der Schmelzkurven im Gebiete liquider Zustände.

Bei Drucken und Temperaturen, die größer sind als die kritischen, ändern sich die Eigenschaften der liquiden Phase kontinuierlich. Daher würde der Verlauf der Schmelzkurve bei der kritischen Temperatur

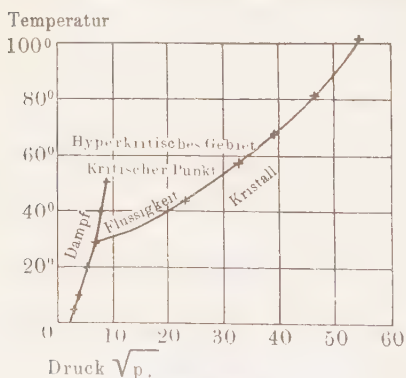


Fig. 23.

keinen Hinweis geben, daß diese Temperatur für den betreffenden Stoff eine gewisse Bedeutung hat. Eine andere Frage ist die, ob die Schmelzkurven in Wirklichkeit so verlaufen, daß sie in das Gebiet der liquiden Phase gelangen. Für die meisten Stoffe ist diese Frage nicht mit Sicherheit zu beantworten; es gibt aber zwei Stoffe, für die der Verlauf der Schmelzkurve im liquiden Gebiet festgestellt worden ist. Diese sind das Phosphoniumchlorid, PH_4Cl , und das Kohlenstoffdioxid, CO_2 . Fig. 23 gibt die Gleichgewichtskurven für PH_4Cl . Um die Sublimations-, die Dampfdruck- und die Schmelzkurve in demselben Diagramm darzustellen, sind auf der Druckachse nicht die

p -Werte, sondern die Werte $\frac{1}{p}$ aufgetragen. Dadurch wird die Krümmung der Gleichgewichtskurven eine abnorme. $d^2 T / dp^2$ ist wie immer im ersten und zweiten Quadranten negativ. Der kritische Punkt liegt zwischen 49 und 50° und 74 bis 75 Atm. Die Schmelzkurve erstreckt sich weit in das hyperkritische Gebiet¹⁾.

Beim CO_2 liegt der kritische Punkt bei 31.4° und 72.9 Atm., während die Schmelzkurve vom Verfasser bis 20° und 5000 kg/qcm und von *Bridgman* bis 93.5° und 12000 kg/qcm verfolgt wurde.

D. Der Polymorphismus.

Als polymorphe Formen bezeichnet man Kristalle derselben chemischen Zusammensetzung, deren Raungitter und deren physikalische Eigenschaften verschieden sind. Die Verschiedenheit kann sich auf die Art des Gitters oder nur auf den Abstand der Gitterpunkte beziehen. Häufig sind polymorphe Formen an ihren verschiedenen polyedrischen Formen zu erkennen, aber es kann auch ein und derselbe Stoff, wie z. B. NaCl , sowohl in Würfeln wie in Oktaedern kristallisieren, ohne daß eine Differenz der sonstigen Eigenschaften nachweisbar ist. Nicht die polyedrische Form ist für eine Kristallphase charakteristisch, da manche Metalle aus ihren Lösungen bei hohen Temperaturen als Kugeln oder Ellipsoide entstehen. Wesentlicher als die äußere Form ist der innere Aufbau der anisotropen Materie, der sich durch verschiedene Eigenschaften verrät.

Zurzeit ist eine Einteilung der verschiedenen Formen (Kristallphasen) üblich, die sich auf ein nicht hinreichendes Einteilungsprinzip gründet. Man unterscheidet zwischen Formen, die sich reversibel ineinander umwandeln und denen, deren Umwandlung eine irreversible ist. Nach dem Vorgange von *O. Lehmann* werden die reversibel umwandelbaren enantiotrope und die anderen monotrope genannt. Diese Einteilung ist aber keine eindeutige, weil es von den Zustandsbedingungen abhängt, ob eine Form sich reversibel oder irreversibel umwandelt.

Beispielsweise ist die Umwandlung von Eis I in das Eis III' zwischen -22° und -40° bei etwa 2200 kg eine reversible (siehe die Umwandlungskurve dieser beiden Eisarten im Zustandsdiagramm des Wassers, S. 43). Wandelt man das gewöhnliche Eis I bei -30° durch Drucksteigerung bis auf 2500 kg in das Eis III' vollständig um und kühlt es dann bis auf -180° ab, so kann man den Druck bis auf den gewöhnlichen sinken lassen, ohne daß die Rückverwandlung in das

¹⁾ Die genauen Koordinaten der drei Gleichgewichtskurven sind zu finden: Kristallisieren und Schmelzen, S. 284—294.

Eis I eintritt; diese setzt erst ein, nachdem die Temperatur auf -130° gestiegen ist. Diese Erscheinungen sind ganz allgemeine. An den Grenzen ihres Zustandsfeldes ist eine Form reversibel umwandelbar in die Formen, mit denen sie auf den Gleichgewichtskurven, die jene Grenzen sind, ins Gleichgewicht kommen kann. Außerhalb ihres Zustandsfeldes ist diese Form nur irreversibeler Umwandlungen fähig. Hieraus folgt, daß man auf die Reversibilität oder Irreversibilität einer Umwandlung keine Einteilung in verschiedene Kristallgruppen gründen kann. Nicht auf die Art der Umwandlung, sondern auf die Stabilität der Formen kann eine Einteilung derselben gegründet werden.

Die Stabilität verschiedener Formen kann nach der Lage ihrer Gleichgewichtskurven mit einer anderen Phase beurteilt werden, ferner durch den direkten Versuch, indem die beiden Formen zusammengebracht werden, und beobachtet wird, welche auf Kosten der anderen wächst.

Auf Grund des thermodynamischen Potentials wird späterhin ein ganz allgemeiner Satz abgeleitet werden. Derselbe lautet:

Die Gleichgewichtskurve der instabileren Form verläuft immer im Zustandsfelde der stabileren.

Die betreffenden Gleichgewichtskurven können Sublimations-, Schmelz- oder Umwandlungskurven sein. Aus jenem Satz folgen einige spezielle Regeln. Der Dampfdruck einer instabileren Form ist bei derselben Temperatur größer als der der stabileren Form (s. Fig. 4, S. 10). Bei demselben Druck ist der Schmelzpunkt der stabilen Form der höhere. Derselbe Satz gilt für die Umwandlungstemperaturen, die Gleichgewichte einer Reihe von Formen verschiedener Stabilität mit ein und derselben anderen Form.

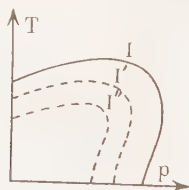


Fig. 24.

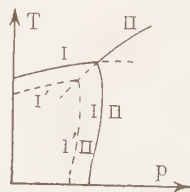


Fig. 25.

In Fig. 24 sind die Schmelzkurven von drei Formen verschiedener Stabilität angegeben, ihre Schmelzkurven schneiden sich nicht. Daher ist in dem ganzen Zustandsfelde der Form I' diese instabiler als die Form I. Die Form I'' ist also total instabil in bezug auf die Formen I' und I, und die Form I' ist total instabil in bezug auf die Form I.

In Fig. 25 sind die Schmelzkurven zweier Formen I und II angegeben, die sich schneiden. In diesen Schnittpunkt muß noch eine

dritte Gleichgewichtskurve treffen, auf der die beiden Formen I und II miteinander im Gleichgewicht sind und auf der die Formen I und II ihre Stabilität wechseln. Die Formen I und II stehen also im Verhältnis der partiellen Stabilität zueinander.

Wenn es noch eine Form I' gibt, deren Schmelzkurve unterhalb der von I verläuft, die also instabiler als die Form I ist, so muß die Umwandlungskurve von I' und II nach dem allgemeinen Satz im Zustandsfelde der stabileren Form I verlaufen. Die Umwandlungskurve einer Form II', deren Schmelzkurve unter der der Form II verläuft, würde, wenn sie ins Gleichgewicht mit der Form I kommt, im Zustandsfelde der Form II verlaufen. Die Umwandlungskurve der Formen I' und II' muß zwischen der von I' und II und der von I und II' liegen; ob sie in das Zustandsfeld von I oder II fällt, bleibt unbestimmt.

Die Formen, deren Schmelzkurven oder Sublimationskurven sich nicht schneiden, kann man zu einer Gruppe zusammenfassen, und eine solche Gruppe eine thermische Kristallgruppe nennen. Zu einer solchen Gruppe gehört eine stabile Form und eine Reihe instabiler. Die Reihenfolge ihrer Stabilitäten kann durch die ihrer Schmelzpunkte angegeben werden, den höchsten Schmelzpunkt hat die stabilste Form. Die Zahl der instabilen Formen kann eine recht erhebliche sein. Besonders bei Stoffen, die sich tief unterkühlen lassen, findet man, wenn man bei verschiedenen Temperaturen spontan kristallisieren läßt, mehrere instabile Formen. In folgender Tabelle sind die Schmelzpunkte einiger Formen verschiedener Stabilität angegeben.

	I	I'	I''	I'''	I''''
Benzophenon	48,5 ^o	46 ^o	26 ^o	—	—
Salol	42,0	38,8	28,5	—	—
Betol	95,0	95	93	91	?
Monochloressigsäure	61,2	56	50	43,7	—

Die Formen einer thermischen Kristallgruppe können untereinander auf der ganzen pT -Ebene nicht ins Gleichgewicht kommen, oder ihre Schmelzkurven können sich nicht schneiden, und daher kann auch eine Umwandlungskurve beider Formen nicht auftreten. Die Schmelzkurven der stabileren Formen der Stoffe der obigen Tabelle sind bis 3000 kg/qcm verfolgt und die betreffenden Zustandsfelder nach Umwandlungskurven abgesucht worden, aber Knicke konnten weder auf der Schmelzkurve noch auf den Umwandlungskurven gefunden werden. Daraus folgt, daß die stabilste Form im ganzen untersuchten Zustandsfelde die stabilste bleibt, oder daß die instabilen Formen wahrscheinlich total instabil sind. Die Gleichgewichtskurven der instabilen Eisart III' zeigen, daß es in der Tat total instabile Formen gibt.

1. Die Feststellung von Umwandlungspunkten und die experimentelle Unterscheidung zwischen instabilen und stabilen Formen.

Im Abschnitt 3 (S. 24) wurde darauf hingewiesen, daß ein Teil der Eigenschaften eines Stoffes bei der Änderung seines Aggregatzustandes sich diskontinuierlich ändert, ein anderer Teil sich aber nicht ändert, und eine diskontinuierliche Änderung erst in ihrem Differentialquotienten nach der Temperatur oder dem Druck aufweist. Dieses Verhalten der Eigenschaften ist von Bedeutung für das Aufsuchen von Umwandlungspunkten. Da eine diskontinuierliche Änderung auf einer Kurve leichter festzustellen ist als ein Knick, dem eine diskontinuierliche Änderung des ersten Differentialquotienten entspricht, so wird man im allgemeinen den Eigenschaften der ersten Klasse vor denen der zweiten zwecks Auffindung von Umwandlungspunkten den Vorzug geben.

Da der Wärmehalt, das Volumen, die optischen Eigenschaften, die Magnetisierbarkeit und das elektrische Leitvermögen sich bei Umwandlung zweier Formen diskontinuierlich ändern, so wird man die Untersuchung der Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Temperatur vor allem zur Auffindung von Umwandlungspunkten heranziehen. Allerdings kann die Änderung einer oder mehrerer dieser Eigenschaften sehr gering sein, so daß sie nur bei Anwendung größerer Mengen des Stoffes und Verfeinerung der Methoden entdeckt werden kann. Beispielsweise hat das Ni bei 330° einen Umwandlungspunkt, bei dem es aus dem ferromagnetischen Zustand in den paramagnetischen übergeht. Diese Änderung ist schon mit groben Mitteln zu erkennen. Dagegen ist die Änderung seines Wärmehaltes und seines Volumens eine sehr geringe. Daher kann eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit nur bei Anwendung großer Mengen (1 kg) beobachtet werden, und um eine sprungweise Verlängerung eines Nickelstabes infolge seiner Umwandlung zu erkennen, muß der Stab eine beträchtliche Länge besitzen.

Wie verschieden die Änderungen verschiedener Eigenschaften bei Umwandlungen von Kristallen sein können, zeigt noch ein anderes Beispiel. $K_2Cr_2O_7$ kristallisiert aus seiner Schmelze in prachtvoll roten Kristallen, die bei ihrer Abkühlung in ein mehr oder weniger feines Pulver zerrieseln, was auf eine starke Volumenänderung bei der Umwandlung hindeutet. Auf den Abkühlungskurven ist aber hierbei keine merkliche Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit zu erkennen¹⁾.

Bemerkenswert ist, daß die zu erwartende Umwandlung nicht oder unregelmäßig eintritt, daß sie aber regelmäßig eintritt, wenn die betreffenden Kristalle in ein bestimmtes Medium gebracht werden.

¹⁾ Kristallisieren und Schmelzen, S. 40.

Beispielsweise tritt die Umwandlung des gewöhnlichen Zinns in das graue Zinn (Umwandlungspunkt 20°) auch bei größeren Unterkühlungen sehr unregelmäßig ein. Unter einer Lösung von SnCl_2 ist aber der Eintritt regelmäßiger, obgleich er sich auch hier sehr langsam vollzieht¹⁾. Offenbar wird hier an der Oberfläche des Zinns die Zahl der Umwandlungszentren durch das geeignete Medium stark erhöht.

In einem anderen Falle handelt es sich um den Einfluß von in den Kristallen gelösten Beimengungen. Die Kristallart Hg_5Ti_2 , Schmelzpunkt 14.5° , zeigt in reinem Zustande keinen Umwandlungspunkt. Nach Zusatz von 0,0038 Proz. Blei tritt aber ein sehr deutlicher Umwandlungspunkt auf der Abkühlungskurve bei 12 bis 13° auf, und auch das Volumen ändert sich hier diskontinuierlich²⁾.

In der Regel treten aber die Umwandlungen mit großer Regelmäßigkeit, sowohl bei der Abkühlung als auch bei der Erwärmung auf. Immerhin lehren die angeführten Erfahrungen, daß man nie mit absoluter Sicherheit die Möglichkeit einer Umwandlung der einen Form in eine andere verneinen kann.

a) Methoden, welche diskontinuierlich sich ändernde Eigenschaften benutzen.

Wenn die Umwandlung ohne Unterkühlung und ohne Überhitzung eintritt, so findet man sowohl auf der Abkühlungskurve als auch auf der Erhitzungskurve außer dem dem Schmelzpunkt entsprechenden Haltepunkt noch einen zweiten Haltepunkt (Fig. 26). Die Zeitdauer dieses Haltepunktes ist in der Regel recht erheblich kleiner als die des Haltepunktes bei der Schmelztemperatur, weil die Umwandlungswärme in der Regel kleiner ist als die Schmelzwärme. Es kann aber auch der umgekehrte Fall, wie z. B. beim Na_2SO_4 und Li_2SO_4 , eintreten³⁾. Durch Unterkühlung oder Überhitzung ändert sich die Form der Abkühlungs- und Erhitzungskurve beim Haltepunkt, indem an seiner Stelle eine Kurve mit einem Minimum und Maximum auftritt. Wenn die Temperaturen des Haltepunktes auf der Abkühlungskurve und der Erhitzungskurve sich erheblich unterscheiden, so entsteht die Frage nach der Lage der Gleichgewichtstemperatur. Je nachdem die Unterkühlung oder die Überhitzung überwiegt, kann die Gleichgewichtstemperatur sich

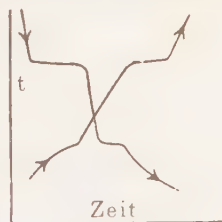


Fig. 26.

¹⁾ E. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 53 u. 535, 1894.

²⁾ G. D. Roos, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **94**, 358, 1914.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 273, 1905.

zwischen den Temperaturen der beiden Haltepunkte verrücken. Durch geeignetes Impfen oder lokale stärkere Erhitzung oder Abkühlung eines kleinen Teiles der Masse kann diese Differenz verkleinert und der wahre Umwandlungspunkt ermittelt werden. Durch eine kleine lineare Umwandlungsgeschwindigkeit kann der Haltepunkt sich in ein Intervall verzögerter Abkühlungsgeschwindigkeit verändern.

Wenn nur auf der Erhitzungskurve ein Haltepunkt außer dem des Schmelzpunktes auftritt (Fig. 27), so kann dieser Haltepunkt sowohl durch die Umwandlung einer instabilen Form in die stabile bedingt sein, als auch durch einen Umwandlungspunkt zweier stabiler Formen, wenn die bei höherer Temperatur beständige Form sich sehr stark unterkühlen läßt und zwischen der Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurve diese Form in die bei tieferen Temperaturen stabile übergegangen ist. Wenn es sich um die nicht reversible Umwandlung einer instabilen Form handelt, die regelmäßig aus der Schmelze entsteht, so wird durch Impfen der Schmelze der Schmelzpunkt erhöht werden, die Temperatur und die Zeitdauer des oberen Haltepunktes werden wachsen und auf der hierzu zu bestimmenden Erhitzungskurve würde der untere Haltepunkt fehlen.

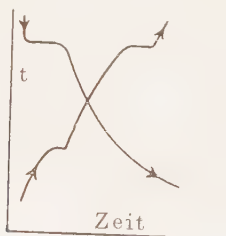


Fig. 27.

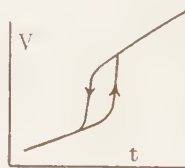


Fig. 28.

Um auf Grund der Volumenänderung einen Umwandlungspunkt zu bestimmen, hat *van 't Hoff* sich häufig einfacher Dilatometer bedient¹⁾. Stellt man die bei verschiedenen Temperaturen abgelesenen Stände der Hilfsflüssigkeit in Skalenteilen graphisch dar, so findet man im allgemeinen die in Fig. 28 wiedergegebenen Kurven bei steigender und fallender Temperatur. Je größer die Umwandlungsgeschwindigkeit ist, desto steiler verläuft die Volumenänderung bei der Umwandlung, und desto näher rücken die beiden bei steigender und fallender Temperatur beobachteten Stücke. Wenn die Verhältnisse so wie in der Fig. 28 dargestellt liegen, so muß zur genaueren Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur zuerst ein Teil umgewandelt, und dann bei möglichst langsamer Änderung der Temperatur des Bades die Volumen-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 50, 1895.

änderung während der Umwandlung bestimmt werden. Es ergibt sich dann eine fast senkrecht verlaufende Gerade, die auf die Umwandlungstemperatur weist.

Sehr deutlich wird die Umwandlung einer dünnen Schicht infolge der Umorientierung und Änderung der Doppelbrechung bei mikroskopischer Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols sichtbar, doch ist leider das Mikroskop genaueren Temperaturbestimmungen hinderlich.

Auch der elektrische Widerstand ändert sich bei der Umwandlung diskontinuierlich, doch ist diese Methode nur für relativ gute Leiter zu gebrauchen.

b) Methoden, die sich auf die Messung der Temperaturabhängigkeit von Eigenschaften gründen, welche bei der Umwandlung sich nicht ändern.

Solche Eigenschaften sind der Dampfdruck und die Löslichkeit der betreffenden Kristallart in einer Flüssigkeit. Trägt man ihre Werte in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhält man im allgemeinen Linien, die sich beim Umwandlungspunkt schneiden. Allerdings ist der Dampfdruck in der Regel unterhalb des Schmelzpunktes so gering, daß diesem Verfahren keine praktische Bedeutung zukommt. Dasselbe gilt für die Löslichkeit, da die Bestimmung recht umständlich ist.

Bestimmt man die elektromotorische Kraft einer Kette, aufgebaut aus gewöhnlichem Zinn, einem Stannosalz und grauem Zinn, in Abhängigkeit von der Temperatur, so ändert sich dieselbe auf einer gebrochenen Linie, in deren Knick die elektromotorische Kraft beim Umwandlungspunkt Null wird¹⁾.

2. Die Schmelzkurven instabiler Formen.

Wenn das spezifische Volumen und der spezifische Wärmehalt einer instabilen Form größer sind als die entsprechenden Größen der stabileren Form, so ist die instabilere Form aller Wahrscheinlichkeit nach total instabil, d. h. die Schmelzkurve der instabilen Form verläuft im Zustandsfelde der stabileren. Die bisher vorliegenden Erfahrungen bestätigen diese Beziehung. Bei der experimentellen Prüfung dieses Satzes stößt man auf gewisse Schwierigkeiten, die durch die Unbeständigkeit der instabilen Formen gegeben sind.

Für folgende Formen, bei denen das spezifische Volumen und der Wärmehalt der instabilen Form größer als die der stabileren sind, konnte direkt gezeigt werden, daß die Schmelzkurve der instabilen Form im Zustandsfelde der stabileren verläuft.

¹⁾ E. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 53, 1894.

Die beiden Schmelzkurven der Mentholfornen mit den Schmelzpunkten 42,5 und 36,5° verlaufen nach *Hullet*¹⁾ bis 310 kg geradlinig und einander parallel.

Die beiden Schmelzkurven der Dibrompropionsäuren mit den Schmelzpunkten 64 und 51° divergieren nach *W. Wahl*²⁾ mit steigendem

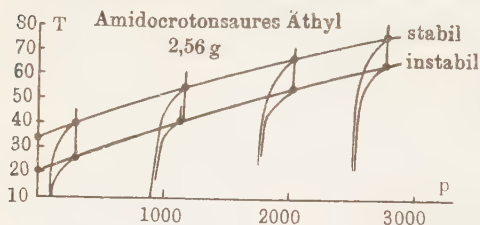


Fig. 29.

Druck deutlich. Die Bestimmungen wurden in einem Druckapparat mit Glasfenstern zwischen gekreuzten Nicols ausgeführt.

Für die beiden Formen des Acetamids und des amidocrotonsäuren Äthyls sind die Schmelzkurven von

*F. Körber*³⁾ bis 3000 kg bestimmt worden. Bei 20 bis 40° Unterkühlung kristallisieren aus der Schmelze die instabileren Formen, bei etwa — 20° wandeln sich diese ziemlich schnell in die stabileren um. Man kann also im druckfesten Zylinder durch Abkühlung zuerst die instabile Form herstellen und ihre *pT*-Linie beim Erhitzen bestimmen (Fig. 29). Nachdem für die instabilere Form diese Bestimmung ausgeführt ist, kühlt man den Stoff bis auf — 18° ab, um die instabilere Form in die stabilere zu verwandeln, und bestimmt dann die *pT*-Linie der stabileren Form⁴⁾.

3. Die Tripelpunkte.

a) Unterschied der Richtungen der Sublimations- und Dampfdruckkurve im Tripelpunkt.

Die Dampfdruckkurve und die Sublimationskurve müssen sich im Tripelpunkte schneiden, oder in diesem Punkte müssen die Tangenten an beiden Kurven verschiedene Richtungen haben. Für beide Kurven gelten die Gleichungen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R'_v}{\Delta \epsilon' T} \quad \text{und} \quad \frac{dp''}{dT} = \frac{R''_v}{\Delta \epsilon'' T}.$$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 668, 1899.

²⁾ Phil. Trans., Ser. A, 212, 140, 1912.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 82, 45, 1913.

⁴⁾ Verzeichnisse instabiler (monotroper) Formen finden sich bei *O. Lehmann*, Molekularphysik 1888; *G. Tammann*, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 442, 1898; *A. H. R. Müller*, ebenda 86, 178, 1913; *K. Schaeeling*, Dissertation, Marburg 1910, der 550 Kohlenstoffverbindungen untersuchte und von diesen 80 als monotrop erkannte.

Die Sublimationswärme minus der Verdampfungswärme der Flüssigkeit ist gleich der Schmelzwärme $R'_p - R'_v - R_v$. Berücksichtigt man das, und vernachlässigt die Volumendifferenz Δv beim Schmelzen, setzt also $\Delta v' = \Delta v'' = v$, dem spezifischen Volumen des Dampfes, so ergibt sich:

$$\frac{d p''}{dT} - \frac{d p'}{dT} = \frac{R_p}{v T}.$$

Der Winkel, unter dem sich die Sublimations- und Dampfdruckkurve schneiden, wird also bei großem v ein sehr kleiner sein. In der Tat hat es Schwierigkeiten bereitet, für Wasser und Eis die Forderung dieser Gleichung zu erweisen. *Juhlin*¹⁾ hat für unterkühltes Wasser und Eis die Differenz $p' - p''$ gemessen und ein zu erwartendes Maximum dieser Differenz gefunden.

t^0	$p' - p''$
— 2,5	0,083 mm
— 6,0	0,135 „
— 10,0	0,198 „
— 15,5	0,214 „
— 20,0	0,199 „

Wenn der Tripelpunkt bei erheblich größerem Druck liegt, wie beim PH_3J , so wird v außerordentlich viel kleiner. Dadurch wird die Richtungs-differenz zwischen Sublimations- und Dampfdruckkurve sehr erheblich größer, und sie muß dann ohne Einführung der Annäherung: $\Delta v' = \Delta v'' = v$ berechnet werden.

b) Die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen im Tripelpunkt.

Die Gleichungen, welche die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen in einem Tripelpunkte verbinden, sind folgende:

$$\Delta v_{12} + \Delta v_{23} - \Delta v_{13} = 0. \quad (1)$$

Vollzieht man also in einem Tripelpunkte einen Kreisprozeß, indem man die Masseneinheit eines Stoffes, die sich ursprünglich in der Phase 1 befindet, in die Phase 2, dann in die Phase 3 und schließlich in die Phase 1 überführt, so ist die Summe der äußeren Arbeiten bei diesem isothermen und isobaren Kreisprozeß, wenn Gleichung (1) gilt, gleich Null. Daraus folgt für die Umwandlungswärmen die Gleichung:

$$R_{12} + R_{23} - R_{13} = 0. \quad (2)$$

Ferner gelten die Gleichungen:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{12} \frac{\Delta v_{12} T_0}{R_{12}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{23} \frac{\Delta v_{23} T_0}{R_{23}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{13} \frac{\Delta v_{13} T_0}{R_{13}}. \quad (3)$$

¹⁾ Bihg. Svenska, Ak. Handl. **17** (I), 1, 1894.

E. Die Zustandsdiagramme.

1. Das Zustandsdiagramm des Wassers.

Komprimiert man gewöhnliches Eis bei -30° bis 2500 kg, so sinkt der Druck plötzlich auf 2200 kg und ändert sich zuerst bei starker Volumenverkleinerung des Eises nicht. Nachdem sich die ganze Menge des gewöhnlichen Eises in eine dichtere Eisart III' umgewandelt hat, beginnt nach weiterer Volumenverkleinerung der Druck wieder zu steigen. Läßt man dann den Druck sinken, so sinkt er regelmäßig entsprechend der Volumenvergrößerung. Zwischen 1800 und 1500 kg springt aber der Zeiger des Manometers plötzlich wieder auf 2200 kg und bleibt bei diesem Druck, wenn das Volumen weiter vergrößert wird, bis schließlich die ganze Menge des dichteren Eises in das gewöhnliche übergeführt ist, um dann bei weiterer Volumenvergrößerung regelmäßig zu fallen.

Der Druck 2200 bis 2220 kg ist offenbar der Gleichgewichtsdruck zweier Eisarten. Je nachdem man den Versuch zwischen -30 und -50° oder bei -70 bis -80° ausführt, gelangt man auf zwei verschiedene Gleichgewichtskurven, die Gleichgewichtskurven des gewöhnlichen Eises I mit dem dichteren Eis III' oder die des Eises I mit dem Eise II, das ein wenig dichter als das Eis III' ist. Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß die Sprengkraft des gefrierenden Wassers eine begrenzte ist. Der Druck kann beim Gefrieren des Wassers nicht über etwa 2500 kg wachsen, da bei diesem Druck die spontane Bildung des Eises III' einsetzt.

Damit war die Existenz zweier verschieden dichter Eisarten erwiesen¹⁾. Auch bei gewöhnlichem Druck können die Eisarten III' und II erhalten werden, indem man das Stahlgefäß, in dem sie hergestellt wurden, in flüssiger Luft abkühlt, den Druck erniedrigt, das Gefäß öffnet und die dichteren Eisarten demselben entnimmt. Beim Erwärmen geht das Eis III' bei etwa -130° in das Eis I über, indem das kompakte Stück zu einem feinen Mehl beträchtlichen Volumens zerrieselt²⁾.

Zehn Jahre nach der Auffindung der Eisarten III' und II nahm Bridgman³⁾ diese Untersuchungen wieder auf und konnte sie bis zu 20000 kg ausdehnen. Dabei ergab sich, daß das Eis III' in eine noch dichtere Eisart V bei 3700 kg, und daß die Eisart V bei 6300 kg wiederum in eine noch dichtere Form, das Eis VI, umgewandelt werden kann.

¹⁾ Ann. d. Phys. **2**, 1, 1900.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 285, 1909.

³⁾ Proc. Amer. Acad. **47**, 441, 1912.

Nach dem Erscheinen dieser Arbeit hat der Verfasser¹⁾ nochmals die Untersuchung der Eisformen aufgenommen, weil hier die Möglichkeit des Nachweises der totalen Instabilität gewisser Formen und ihrer Zuordnung zu bestimmten thermischen Kristallgruppen vorlag.

Fig. 30 gibt das Zustandsdiagramm des Wassers für die stabilen Formen I, II, V und VI nach *Bridgman* wieder. Die früher als absolut stabil betrachtete Form III' hat sich als instabiler erwiesen als eine andere erst später¹⁾ auf-

gefundene Form derselben Gruppe. Daher ist die vom Verfasser und *Bridgman* näher charakterisierte Form nicht als Eis III, sondern als Eis III' bezeichnet worden. Die Koordinaten der Schmelzkurve des Eises I und III', sowie die der Gleichgewichtskurven I—II und I—III', die vom Verfasser 1900 und von

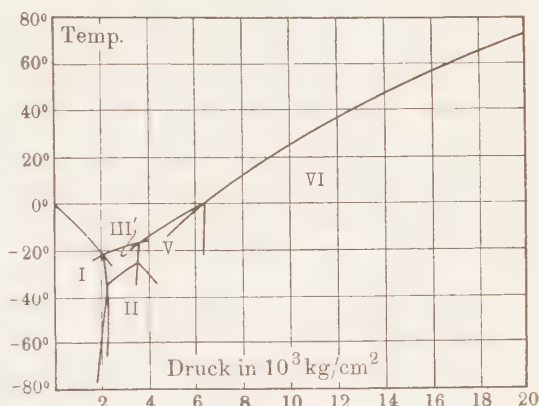


Fig. 30.

Bridgman 1912 bestimmt wurden, unterscheiden sich in der Nähe des Tripelpunktes: Wasser, Eis I und Eis III' um etwa 62 kg qcm. Um diesen Betrag zeigte das 1900 benutzte Manometer gegen das von *Bridgman* zu hohe Werte. Im Maßstabe der Fig. 30 sind diese Differenzen nicht darstellbar.

Mit Wasser ins Gleichgewicht können vier stabile Eisarten gelangen. Von den entsprechenden Schmelzkurven ist die des Eises I eine fallende, die der Eisarten III', V und VI sind steigende. Die Schmelzkurve des Eises VI ist von *Bridgman* bis 20670 kg und 76.35⁰ verfolgt worden. Bei der Abkühlung von komprimiertem Wasser bildet sich nicht immer diejenige Eisart, deren Schmelzkurve bei dieser Temperaturänderung durchschnitten wird. So bildet sich aus Wasser bis 2700 kg nur das Eis I und erst über 2700 kg das Eis III', obwohl sich die Schmelzkurven von beiden Eisarten bei 2100 kg schneiden²⁾.

Beim Überschreiten der Schmelzkurve des Eises V entstehen bei 4000 kg noch häufig die Kristallisationszentren von Eis III' und

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 609, 1910; **84**, 257, 1913.

²⁾ Ebenda **75**, 618, 1910

über 5000 kg die von Eis VI¹⁾. Dementsprechend lassen sich die Schmelzkurven einer Eisart noch ziemlich weit in dem Zustandsfelde einer anderen verfolgen.

Die Gleichgewichtskurve von Eis III' und Eis I läßt sich weit in dem Zustandsfeld von Eis II verfolgen, weil sich aus III' bei der Abkühlung keine Kerne von Eis II bilden. Auch bei höherem Druck tritt bei der Abkühlung von Eis III' nicht die Bildung von Eis II im Eise III' auf. Kühlt man also Wasser unter einem Druck von mehr als 2700 kg ab, so erhält man das Eis III', und auch nach Überschreitung der Gleichgewichtskurve III'—II tritt die Bildung von Eis II nicht ein. Auf diese Gleichgewichtskurve gelangt man erst nach Bildung von Eis II durch Kompression des Eises I unter -70° , Verwandlung desselben in Eis II und Erwärmen desselben. Hierbei bilden sich beim Überschreiten der Umwandlungskurve II—III' Kerne von III', und dann erst kann man die betreffenden Gleichgewichtsdrucke bestimmen.

Der Punkt, bei dem R_p durch den Nullwert geht.

Von besonderem Interesse sind die Punkte der Gleichgewichtskurven, in denen $R_p = 0$ wird, während Δv einen erheblichen Wert hat. Wenn die Erfahrung auch gelehrt hat, daß es viele Umwandlungskurven gibt, auf denen R_p sehr kleine Werte hat, so sind doch die Gleichgewichtskurven Eis I—III' und Benzol I—II bisher die einzigen, auf denen R_p wirklich durch den Nullwert geht. Aus den Bestimmungen des Verfassers ergaben sich für diese Gleichgewichtskurve folgende Koordinaten, aus denen sich mit dem Wert $\Delta v = 0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$ für die Umwandlungswärmen die Werte $r_p \text{ cal/g}$ berechnen.

t°	$p \text{ kg}$	$\frac{dp}{dT}$	r_p
— 22	2200	— 3,1	+ 3,6
— 30	2225	— 3,0	+ 2,9
— 40	2255	0	0
— 46	2255	+ 1,2	— 1,2
— 50	2250	+ 1,4	— 1,4
— 60	2236	+ 1,6	— 1,7
— 70	2220	—	—

¹⁾ Es kommt, wenn auch selten, vor, daß sich das Eis V aus dem Eise I unterhalb 3000 kg bildet und dann in eine Eisart der Gruppe III übergeht (Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 282, 1913). In Gegenwart von NH_4Cl bildet sich das Eis V aus dem Eise I unterhalb 3000 kg viel häufiger (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **108**, 37, 1919).

Bridgman fand folgende Werte:

t^0	p kg	$\frac{dp}{dT}$	Δv	r_p
— 20	2103	— 5,3	0,1777	+ 5,6
— 30	2156	— 3,2	0,1919	+ 3,5
— 40	2178	— 0,6	0,1992	+ 0,7
— 50	2160	2,0	0,2023	— 2,1
— 60	2117	5,4	0,2049	— 5,5

Während nach den Bestimmungen des Verfassers r'_p bei -46^0 durch den Nullwert geht, findet das nach *Bridgman* bei -43^0 statt.

Daß die Umwandlungswärme bei etwa -45^0 auf der Umwandlungskurve I—III' durch den Nullwert geht, ist auch daran zu erkennen, daß bei einer Umwandlung durch eine Volumenänderung von noch so großer Geschwindigkeit der Druck bei $-45^0 \pm 5^0$ unverändert bleibt, während er nach einer Volumenvergrößerung bei höheren oder tieferen Temperaturen zunimmt und nach einer Volumenverkleinerung abnimmt, weil er sich entsprechend der frei werdenden Umwandlungswärme auf der Gleichgewichtskurve bewegt.

2. Das Zustandsdiagramm des Schwefels¹⁾.

Fig. 31 gibt den Verlauf der drei Kurven stabiler Gleichgewichte des monoklinen mit rhombischem, und des flüssigen mit rhombischem oder monoklinem Schwefel wieder. Die drei Gleichgewichtskurven schneiden sich im Tripelpunkte bei 152^0 und 1400 kg.

Die stehenden Kreuze der beiden Schmelzkurven beziehen sich auf Bestimmungen, die möglichst schnell nach der Methode der Druckänderungen bei konstanter Temperatur ausgeführt wurden, die liegenden auf Bestimmungen, bei denen der Stoff längere Zeit in dem betreffenden Zustandpunkte erhalten wurde, damit sich das innere Gleichgewicht im flüssigen Schwefel herstellt. Besonders bei höheren Temperaturen sinkt mit der Zeit die Gleichgewichtstemperatur, und der Gleichgewichtsdruck wächst, weil sich im flüssigen Schwefel die Menge des in CS_2 unlöslichen vermehrt.

Der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels bei $p = 1$ kg extrapoliert sich zu $115,0^0$, während er bei schnellem Erwärmen bei $119,2^0$ gefunden wurde; durch längeres Erhitzen kann er auf $114,0^0$ sinken²⁾.

Der monokline S läßt sich leicht unterkühlen und nur langsam vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur seine Umwandlung in

¹⁾ Kristallisieren und Schmelzen, S. 269—275.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 550, 1908.

den rhombischen. Der rhombische läßt sich, was selten vorkommt, überhitzen, und schmilzt dann bei schnellem Erhitzen bei $112,8^{\circ}$. Dieser Schmelzpunkt liegt auf der Verlängerung der Schmelzkurve des rhombischen S.

Der Umwandlungspunkt des rhombischen in monoklinen Schwefel bei $p = 1$ kg liegt nach Extrapolation der Bestimmungen bei höheren Drucken bei $95,4^{\circ}$, während er von *Kruyt* und *Smit* zu $95,3^{\circ}$ gefunden wurde.

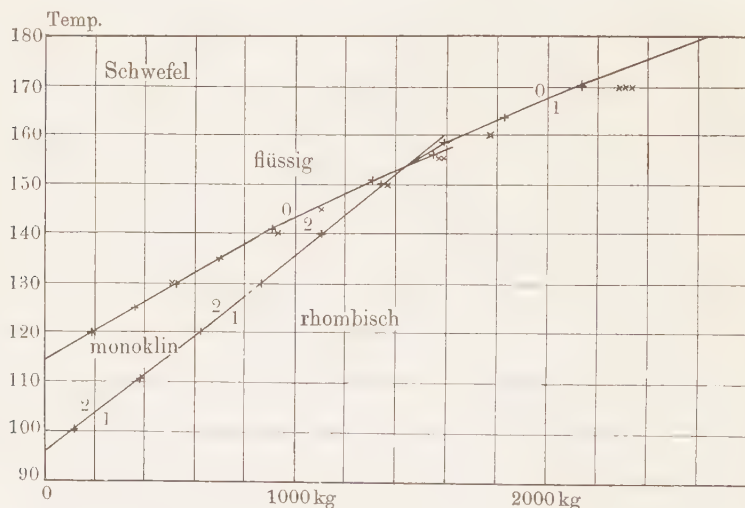


Fig. 31.

Über die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen beim Schmelzen und bei der Umwandlung ist auf die früheren Angaben zu verweisen¹⁾.

Der Schwefel kristallisiert außer als monokliner und rhombischer noch als perlmutterartiger, dessen Schmelzpunkt bei $106,8^{\circ}$ liegt, wenn er frei von unlöslichem Schwefel ist, und der bei $103,4^{\circ}$ liegt, wenn er 3,1 Proz. unlöslichen Schwefel enthält. Außerdem wurden noch von *Brauns*²⁾ mehrere sehr unbeständige Formen beobachtet. Über die Zugehörigkeit dieser Formen zu den Gruppen der beiden stabilen Schwefelformen ist nichts bekannt geworden.

Beim Schwefel tritt eine besondere Anomalie auf, indem sich im flüssigen Schwefel langsam eine neue Molekülart bildet, der in CS_2 unlösliche S. Dadurch verhält sich der S nicht wie ein Einstoffsystem, sondern wie die Mischung zweier Stoffe.

¹⁾ Kristallisieren und Schmelzen, S. 269—275.

²⁾ N. Jahrb. Mineral., Beilage-Bd. 13, 39, 1900.

3. Das Zustandsdiagramm des Urethans.

Fig. 32 gibt dasselbe nach *Bridgman*¹⁾ wieder. Der Verlauf der Schmelzkurve der Form I wurde früher vom Verfasser ermittelt (Kristallisieren und Schmelzen, S. 239), wobei undeutliche Anzeichen einer

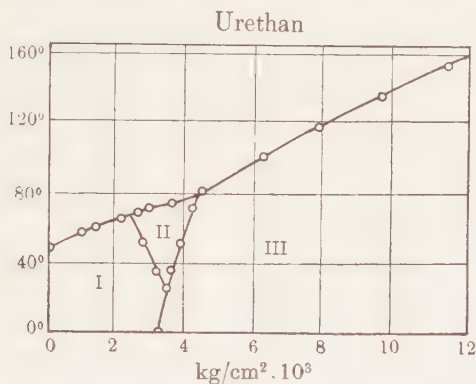


Fig. 32.

zweiten Form gefunden wurden, denen, weil sie an den Grenzen des Arbeitsdruckes lagen, nicht nachgegangen wurde. Das Zustandsfeld der Form II ist ein eng begrenztes.

4. Die Zustandsdiagramme einiger Nitrate.

In Fig. 33 sind die Zustandsdiagramme von sechs Nitraten nach *Bridgman* zusammengestellt²⁾.

Beim NH_4NO_3 sind sechs stabile Kristallformen aufgefunden worden. Bei diesem Stoffe hat sich eine merkwürdige Abnormität gezeigt. Während sonst mit wachsendem Druck auf steigenden Gleichgewichtskurven Δv abnimmt und auf fallenden zunimmt, nimmt ausnahmsweise auf den drei Gleichgewichtskurven III—IV, II—IV und II—VI Δv mit wachsendem Druck zu; allerdings ist diese Zunahme auf der Kurve II—IV nur sehr gering. In Fig. 33 weisen die Pfeile auf den Gleichgewichtskurven in die Richtung abnehmender Δv -Werte. Bei den anderen Stoffen trifft die Regel zu. Beim AgNO_3 geht R_p ein wenig unter 0° durch den Nullwert, während die Δv -Werte mit wachsendem Druck zunehmen.

¹⁾ Proc. Amer. Acad. **51**, 118, 1915.

²⁾ Ebenda **51**, 620, 1916.

Während für die Kompressibilität $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T$, die Ausdehnung $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ und die spezifische Wärme c_p auf den Schmelzkurven allgemein die Regel gilt, daß die bei höherer Temperatur beständige Phase in demselben Zustandspunkt einen größeren Wert dieser Eigenschaften hat als die bei tieferen Temperaturen beständige, findet man auf den

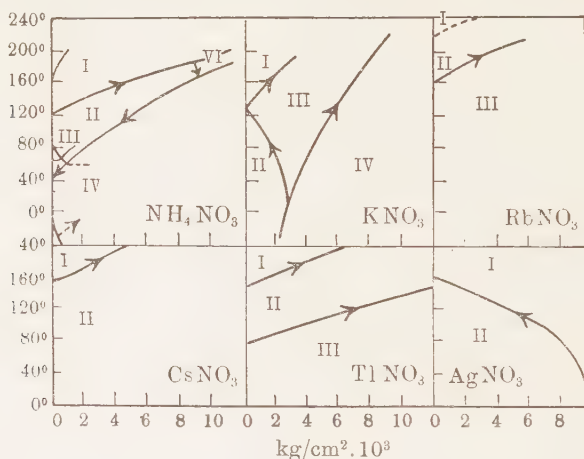


Fig. 33.

Umwandlungskurven viele Ausnahmen von dieser Regel. Für die Umwandlungskurve des NH_4NO_3 III—IV war diese Ausnahme schon früher bekannt, weitere finden sich bei anderen Stoffen, so daß man für die Umwandlungen eine Regel wie für das Schmelzen nicht aufstellen darf.

5. Die Umwandlungskurve des Benzols.

Der Verlauf der Schmelzkurve des Benzols ist von *Bridgman* bis 10000 kg/qcm verfolgt worden. Dabei stieß er unerwarteterweise bei 12000 kg/qcm auf eine steil verlaufende Umwandlungskurve¹⁾. Bei 180° wird diese Kurve rückläufig, indem R_p bei merklichen Werten von ΔT durch den Nullwert geht. Die Verhältnisse liegen also hier ähnlich, wie sie der Verfasser zuerst für die Umwandlungskurve von Eis I und Eis III beschrieben hat.

¹⁾ Phys. Rev. 3, 172, 1914.

Die Umwandlungskurve des Benzols wird durch folgende Werte charakterisiert.

p kg/qcm	t^0	Δv ccm/g	R_p kg·m/g
12 260	100	0,010 48	— 3,7
12 080	120	0,011 10	— 3,4
11 950	140	0,011 68	— 3,0
11 860	160	0,012 19	— 2,0
11 810	180	0,012 69	— 0,5
11 840	200	0,012 81	+ 1,4

6. Die Umwandlungskurve von rotem in gelbes Quecksilberjodid.

Die Volumenänderung bei dieser Umwandlung ist klein und daher ist hier das Maximum bei erreichbaren Drucken zu erwarten. Allerdings verläuft die Umwandlung sehr langsam und es treten starke Unterkühlungen auf. In der folgenden Tabelle sind die von *Bridgman* angegebenen Werte verzeichnet¹⁾.

Hg J₂.

p kg/qcm	t^0	Δv ccm/g	$\frac{dt}{dp}$	R_p kg·m/g
1	127,0	0,003 42	0,0267	0,513
1 000	149,8	0,002 17	0,0187	0,491
2 000	165,2	0,001 27	0,0122	0,456
3 000	174,9	0,000 65	0,0069	0,420
4 000	179,9	0,000 24	0,0028	0,390
5 000	181,2	— 0,000 08	— 0,0010	0,365
6 000	178,2	— 0,000 45	— 0,0059	0,345
7 000	169,7	— 0,001 00	— 0,0134	0,330
8 000	152,4	— 0,001 75	— 0,0234	0,318
9 000	122,3	— 0,002 70	— 0,0361	0,296
10 000	79,4	— 0,003 90	— 0,0495	0,278

F. Der Übergang eines instabileren in einen stabileren Aggregatzustand.

Wenn ein Stoff aus einem Zustandsfelde, in dem er in einem Aggregatzustande absolut stabil ist, in ein anderes Zustandsfeld gebracht wird, so verliert jener Zustand seine Stabilität und es tritt die Möglichkeit der Umwandlung in einen anderen Aggregatzustand ein. Diese Umwandlung tritt aber nicht durch die ganze Masse in demselben Moment ein, sondern geht immer nur von wenigen punktförmigen Bezirken aus. In dieser Tatsache kann man eine Stütze der Atomistik

¹⁾ Proc. Amer. Acad. **451**, 107, 1915.

erblicken. Die Zahl dieser Bezirke ist im Vergleich zur Anzahl der vorhandenen Moleküle außerordentlich klein. Hieraus ist zu schließen, daß für die spontane Umwandlung einer Reihe von Bedingungen genügt sein muß; denn je weniger Bedingungen für die spontane Umwandlung zu erfüllen sind, desto häufiger müßte das Ereignis der Umwandlung eintreten.

Während die spontane Umwandlung den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterliegt, wird die nicht spontane Umwandlung bei einheitlichen Stoffen durch den Wärmefluß und durch eine lineare, von der Temperatur abhängige Geschwindigkeit geregelt.

Bringt man in einen übersättigten Dampf einen Flüssigkeitstropfen, so wird die Kondensation an ihm sofort einsetzen, ebenso wie durch Einführung von Kristallen die Kristallisation einer unterkühlten Schmelze oder eines unterkühlten Dampfes sofort beginnen wird. Eine unterkühlte Kristallart, oder eine Kristallart, die überhaupt nicht stabil ist, wird ebenfalls durch Berührung mit einer stabileren Kristallart zur Umwandlung gezwungen. Durch Einführung von außerordentlich kleinen Teilen stabilerer Phasen können instabil gewordene zur Umwandlung gezwungen werden, die in Abwesenheit der stabileren Phase erst nach langer und unbestimmter Zeit eintreten könnte. Diese Erscheinung wird als Impfwirkung bezeichnet.

Der stabilere Teil des Stoffes influenziert gewissermaßen den weniger stabilen an der Berührungsfläche, während in Abwesenheit des stabileren Teils diese Wirkung fehlt und daher die spontane Bildung der stabileren Form ein unbestimmtes Ereignis wird.

Für den spontanen Übergang eines instabileren Aggregatzustandes in einen stabileren ist zunächst die Zahl der Umwandlungszentren, die sich in der Masseneinheit und Zeiteinheit bilden, maßgebend, während für den nicht spontanen Übergang die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmend ist.

Bei der Bildung von Umwandlungszentren einer isotropen in einer anderen isotropen Phase ist die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit ein Skalar. Bei der Kondensation eines Dampfes zu einer Flüssigkeit entstehen im Dampfe Tröpfchen. Ist eine der Phasen anisotrop, so ist die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit ein Vektor, was bei der Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten oder der Umwandlung instabilerer Kristalle in stabilere deutlich zutage tritt.

Bei der Umwandlung einer isotropen Phase in eine andere isotrope, bei der Ausscheidung von Flüssigkeitströpfchen aus Dämpfen, ist die Zahl der Umwandlungszentren ungleich größer als bei der Umwandlung einer isotropen in eine anisotrope, oder bei der einer anisotropen in eine andere anisotrope. Offenbar sind im ersten Falle ungleich weniger

Bedingungen für die Bildung eines Umwandlungszentrums zu erfüllen als im zweiten Falle, und daher tritt hier das Ereignis der Umwandlung viel seltener ein als im ersten Falle.

1. Die Kondensation von Dämpfen.

Die Zahl der Kondensationszentren in Dämpfen hängt von der Entfernung des Zustandspunktes des Dampfes von der Dampfdruckkurve ab. Da diese Zahl mit jener Entfernung sehr schnell von verschwindenden Werten anwächst, so sind für die Dampfkondensation nicht Zählungen, sondern nur Schätzungen ausgeführt worden. Das Interesse der Beobachter hat sich hier vor allem dem Einfluß von Staub¹⁾ und Luftionen oder anderen durch α -Partikel oder Röntgenstrahlen erzeugten Ionen zugewandt. Immerhin ist festgestellt worden, daß die Zahl der Kondensationszentren in Abwesenheit von Staub und Ionen im Wasserdampf bei geringer Unterkühlung, erzeugt durch adiabatische Expansion, zuerst verschwindend klein ist, und bei einer Expansion, die etwa einer vierfachen Übersättigung entspricht, außerordentlich groß wird [wolkige Kondensation²⁾].

Unterkühlt man einen in Luft verteilten Dampf durch eine adiabatische Expansion bei einer Temperatur unterhalb des Tripelpunktes, so können sich Flüssigkeitströpfchen oder Kristalle, Regen oder Schnee, bilden.

Ob sich Tröpfchen oder Kriställchen bilden, kann man entscheiden, indem man die Kondensation des Dampfes über dem betreffenden Stoff im Zustande einer unterkühlten Flüssigkeit vor sich gehen läßt; tritt Schneebildung ein, so wird die Flüssigkeit geimpft werden und kristallisieren. Wenn Regenbildung eintritt, so wird eine Impfung der unterkühlten Flüssigkeit nicht zu beobachten sein.

Beim Benzophenon (Schmelzp. 45^0) trat zwischen 40 und 0^0 eine Impfung des flüssigen Stoffes unter dem sich kondensierenden Dampfe nicht ein, und dasselbe gilt für Nitrophenol (Schmelzp. 45^0). Da es schwierig ist, größere Mengen von Wasser dauernd tiefer als 4^0 zu unterkühlen, so konnten beim Wasser die Versuche nur bis zu dieser Temperatur herab ausgeführt werden. Der zwischen 0 und -4^0 kondensierte Wasserdampf zeigte in keinem Falle eine impfende Wirkung auf unterkühltes Wasser, es bildet sich also primär bis -4^0 nur Regen, nicht Schnee.

Da sich nicht alle Flüssigkeiten hinreichend lange Zeit unterkühlen lassen, so muß man andere, allerdings weniger empfindliche

¹⁾ Aitken, Nature **23**, 195, 1880.

²⁾ R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27**, 508, 1886; **32**, 1, 1887.

Verfahren zur Unterscheidung der Kondensationsprodukte anwenden. *F. Becker*¹⁾ sah bei guter Beleuchtung in den sich kondensierenden Dämpfen von Campher (Schmelzp. 178°), Borneol 204° und Isoborneol 214° keine von Flüssigkeitströpfchen herrührenden Beugungsringe, sondern nur das Glitzern von Kriställchen. Die Resultate der Beobachtungen am Campher verdeutlicht Fig. 34. *AB* ist die Dampfdruckkurve, die gestrichelte Kurve *BD* gibt die Adiabate an, auf der sich das Gemisch von Luft und Campherdampf bei seiner Ausdehnung

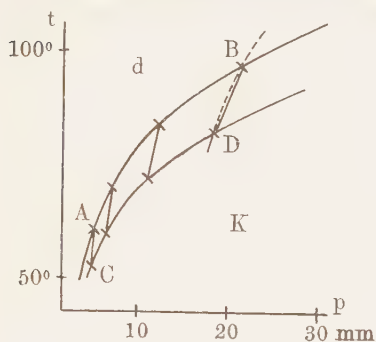


Fig. 34.

bewegte. Im Punkte *D* tritt das Glitzern der Campherkriställchen auf. Legt man durch die *D* entsprechenden Punkte eine Kurve, so erhält man die Kurve beginnender Kondensation für adiabatische Zustandsänderungen der Luft-Dampf-Gemische. Je dichter der Dampf wird, desto tiefer muß das Luft-Dampf-Gemisch unterkühlt werden, damit die Kristallbildung eintritt. Tritt nicht Schnee-, sondern Regen-

kühlung mit wachsender Dichte des Dampfes ab, die Dampfdruckkurve und die Kurve beginnender Kondensation konvergieren dann bei steigender Temperatur. Stoffe, bei denen sich aus dem Dampf Flüssigkeitstropfen bilden, sind: Nitrophenol, Camphen, Menthol und Wasser.

Flüssigkeiten mit geringem spontanen Kristallisationsvermögen kondensieren sich an frischen Glimmerplättchen in der Regel in Form isotroper Tröpfchen, während Stoffe, die sich wenig unterkühlen lassen, sich in der Regel in Form von Kriställchen kondensieren. Man darf also sagen, daß, wenn das spontane Kristallisationsvermögen eines flüssigen Stoffes gering ist, es auch im Dampfzustande gering sein wird, und umgekehrt. Hieraus folgt, daß die Unterkühlungsfähigkeit eine Eigentümlichkeit der Moleküle selbst ist. Ist das spontane Kristallisationsvermögen im dampfförmigen oder flüssigen Zustande gering, so werden die Moleküle nur schwierig anisotrop.

2. Das spontane Kristallisationsvermögen unterkühlter Flüssigkeiten.

In vielen unterkühlten Flüssigkeiten ist die Zahl der in der Masseneinheit pro Zeiteinheit sich bildenden Kristallisationszentren eine so

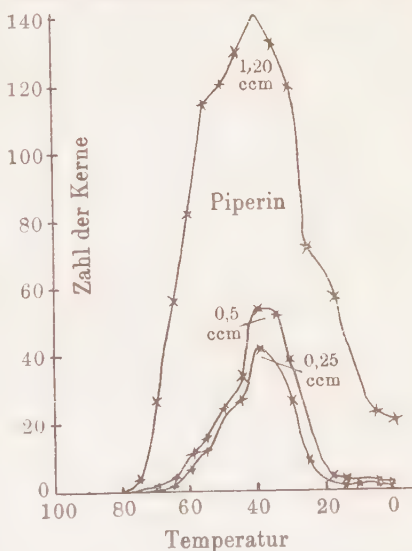
¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 78, 39, 1912.

geringe, daß bei kleiner linearer Umwandlungsgeschwindigkeit ihre Zählung möglich wird, und damit die Untersuchung des Einflusses verschiedener Veränderlicher. Es hat sich herausgestellt, daß das spontane Kristallisationsvermögen von großer Empfindlichkeit gegen geringe Veränderungen in der unterkühlten Flüssigkeit (Beimengungen) ist, und daß es ein ausgesprochenes Temperaturmaximum besitzt.

Zur Zählung wird die Flüssigkeit in einem geschlossenen Rohr zuerst über den Schmelzpunkt erwärmt und für eine bestimmte Zeit in ein Bad bekannter Temperatur gebracht. Hier bilden sich Zentren, die aber wegen der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur nicht sichtbar werden. Um diese Zentren sichtbar zu machen, müssen sie entwickelt werden, indem man die Flüssigkeit auf eine höhere Temperatur bringt, bei der ihre Zahl verschwindend klein ist, die Kristallisationsgeschwindigkeit aber einen merklichen Wert besitzt. Dann wachsen in kurzer Zeit die Zentren zu sichtbaren Gebilden heran, deren Zahl man bestimmen kann. Diese Gebilde, Kerne, sind häufig Sphärolithe, die aus zahlreichen, von einem Punkte ausstrahlenden Nadeln bestehen, deren Spitzen auf einer Kugelfläche liegen. Die Ausbildung der Kerne ist bei verschiedenen Stoffen dadurch eine verschiedene, daß die Zahl der die einzelnen Sphärolithe bildenden Nadeln eine sehr verschiedene ist. Außer der Sphärolithenbildung kommt auch die Bildung einzelner kleiner Kristalle, die als solche wachsen, vor. Bei einem und demselben Stoff bilden sich nicht selten verschiedene Arten von Sphärolithen, die sich durch ihre Durchsichtigkeit unterscheiden. Diesem Unterschiede entspricht immer ein Unterschied in den Schmelzpunkten, es handelt sich also um verschiedene Formen.

Die Resultate der Kern-

zählungen für den Stoff Piperin, der bei 129° schmilzt, übersieht man in Fig. 35. Geschmolzen wurde bei 135° , exponiert zehn Minuten lang bei den in Fig. 35 angegebenen Temperaturen und gezählt wurde, nachdem in vier Minuten bei 100° die Kristallisationszentren sich zu Kernen entwickelt hatten. Man sieht, daß die Kernzahl ein scharf ausgesprochenes Maximum besitzt: das spontane



Temperatur

Fig. 35.

Kristallisationsvermögen des Piperins ist also bei $+40^{\circ}$ am größten und schon bei $+80$ und 0° ganz unbedeutend. Die Temperatur dieses Maximums ist von der Menge des Stoffes, der eingeschlossen in dünnwandigen Glasröhren untersucht wurde, unabhängig. Dieselbe änderte sich auch nicht, wenn man, anstatt auf die Expositionstemperatur abzukühlen, den Stoff von 0° ausgehend bis zur Expositionstemperatur erwärmte und dann nach Entwicklung von Kernen bei 100° dieselben zählte, obwohl die Kernzahl selbst pro Gewichtseinheit sich ungefähr verzehnfachte.

Die Untersuchung des spontanen Kristallisationsvermögens hat zum Resultate geführt, daß dasselbe zuerst mit der Entfernung vom Schmelzpunkt zunimmt, dann aber von einer gewissen Temperatur an, die für jeden Stoff charakteristisch ist und sich durch Zusätze wenig ändert, abnimmt. Kühlt man also einen Stoff so ab, daß seine Temperatur möglichst schnell das Temperaturintervall, in dem sich eine größere Anzahl von Kristallisationszentren in der Zeiteinheit bildet, durchschreitet, so muß man denselben, da die innere Reibung mit abnehmender Temperatur schnell wächst, im Zustande eines Glases oder amorphen festen Stoffes erhalten. Es müßte also möglich sein, alle Stoffe in Form von Gläsern zu realisieren, während man früher annahm, daß in diesen Zustand nur Gemenge übergeführt werden könnten.

Um dieser Frage näher zu treten, wurde eine statistische Untersuchung an 153 Kohlenstoffverbindungen¹⁾ vorgenommen. Jede derselben wurde in eine kleine dünnwandige Glasröhre eingeschlossen, geschmolzen und verschiedenen Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes exponiert. Das Resultat war folgendes:

Von 153 Stoffen ließen sich

22	oder 14	Proz.	um nicht mehr als 10° einige Sekunden lang unterkühlen,
54	„	35 „	um 10 bis 20° einige Sekunden lang unterkühlen,
19	„	13 „	um 20° und mehr eine Minute lang unterkühlen und
59	„	38 „	konnten im glasigen Zustand erhalten werden.

Dabei gehörten die Stoffe ganz verschiedenen Gruppen an, und das Verfahren der Abkühlung ließe sich jedenfalls noch bedeutend verbessern, d. h. der Prozeß der Abkühlung beschleunigen. Da es bei relativ langsamer Abkühlung gelang, mehr als ein Drittel der Stoffe in den amorphen Zustand überzuführen, so hat man die Aussicht, bei schnellerer Abkühlung jedenfalls die Mehrzahl der Stoffe als Gläser zu erhalten. Einzelne Gruppen von Stoffen, wie die sauren Silikate, können leicht als Gläser erhalten werden. Die Kohlenwasserstoffe

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 472—478, 1898.

und ihre Halogen- und Nitroderivate lassen sich nur wenig unterkühlen, ebenso die Mono- und Dicarbonsäuren. Besser unterkühlen lassen sich die hydroxylhaltigen Stoffe, wie Alkohole, Aldehydalkohole und Oxy-säuren. Mit der Zahl der Hydroxylgruppen wächst deutlich die Neigung zur Unterkühlung. Die Metaderivate des Benzols lassen sich besser als die Ortho- und diese besser als die Paraderivate unterkühlen.

3. Die Stufenregel.

Wenn die Möglichkeit vorliegt, daß ein instabil gewordener Zustand in andere Aggregatzustände verschiedener Stabilität übergeht, so entsteht die Frage, in welchen dieser Zustände er übergehen wird. Man hat geglaubt, die Frage dahin beantworten zu dürfen, daß zuerst die instabilere und dann die stabilere Form erscheint. Diese Beantwortung der Frage ist eine unbestimmte, da sie die Art und Weise des Überganges nicht berücksichtigt. Man bleibt im Zweifel, was mit dieser Regel gemeint ist, ob sie dahin zu deuten ist, daß eine gewisse Zeitlang bei allen Temperaturen zuerst nur Kristallisationszentren der instabilsten Form entstehen, darauf eine Zeitlang die der weniger instabilen Form usw. folgen sollen, oder ob bei geringen Unterkühlungen die allerinstabilste, bei größeren die weniger instabile usw. sich bilden sollen.

Da der Vorgang der spontanen Umwandlung ein atomistischer ist, so unterliegt sein Eintreten den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit. Man könnte also nur von der Wahrscheinlichkeit des Entstehens von Kristallisationszentren sprechen, deren Formen verschiedene Stabilität zukommt.

In dieser Stufenregel wird der der Formulierung zugrunde liegende Gedanke an der Erfahrung prüfbar, und da nicht selten aus einer unterkühlten Schmelze sich mehrere Kernarten bilden, so kann man durch ihre Zählung die Wahrscheinlichkeiten der Bildung von Kristallisationszentren verschiedener Stabilität miteinander vergleichen.

Wäre die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen von Kernen der stabilsten Form sehr viel größer als für die instabileren Formen, so wären uns diese kaum bekannt. Aus der Tatsache, daß uns eine Reihe instabilerer Formen bekannt sind, folgt, daß jene Beziehung nicht immer zutrifft.

So tritt z. B. Benzophenon in zwei Formen auf, mit den Schmelzpunkten 48,0 und 25,0°. Die Kernzahl der stabileren ist überhaupt sehr gering, die der instabileren ist zwischen — 20 und — 30° nicht unbedeutend. Infolgedessen ist es leicht, die instabile Form herzustellen.

In der Regel treten aber die Kerne verschieden stabiler Formen gleichzeitig auf. Das Verhältnis ihrer Zahlen hängt außerordentlich

von Beimengungen ab. Nicht selten genügt eine Umkristallisation des Präparates, um dieses Verhältnis sehr stark zu verändern, und zwar so weit, daß die Kerne der einen Art gar nicht mehr zu beobachten sind. Es können sowohl die Kerne der stabileren als auch die der instabileren Form verschwinden.

Die Temperatur des Maximums der Kernzahl ändert sich durch Beimengungen nicht erheblich. Man dürfte daher im Sinne der Stufenregel erwarten, daß bei einem und demselben Stoff die Temperaturen dieser Maxima mit zunehmender Stabilität abnehmen. In folgender Tabelle sind die Schmelzpunkte und unter ihnen die Temperaturen der Maxima der Kernzahlen verzeichnet.

Temperaturen der Maxima der Kernzahlen
(über ihnen sind die Schmelzpunkte der betreffenden Formen angegeben).

Piperin . .	129	Allylthioharnstoff . . .	74	73—74	70
	40		< - 20	15	0
Betol . . .	91	Chinasäure	157—158	153	—
	20		< - 15	50	—
Cinchonidin	210	Chlorurethan	102	101	—
	100		15	40	—
Dulcit . . .	188	Rechtscamphersäure . .	171	159	153
	80		120	70	—
Mannit . .	166	Santonin	170	120	—
	40		40	50	—
Narkotin .	175	4-Brom-1,2-dinitrobenzol	59,5	34,8	—
	140		0—20	20—25	—
Resorcin .	110	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O	48	33	—
	- 10		- 40	- 60	—
Vanillin . .	81	Triphenylmethan . . .	stabil	instabil	—
	0		30	- 10	—

Bei acht Stoffen treten je zwei Formen auf, und bei fünf von ihnen liegt die Temperatur des Maximums der Kernzahl der instabileren Form über der des Maximums der stabileren, während in drei Fällen die umgekehrte Beziehung zutrifft, die nicht im Sinne der Stufenregel liegt.

Da die Bildung eines Kristallisationszentrums im Vergleich zur Anzahl der vorhandenen Moleküle ein sehr seltenes Ereignis ist, so müssen entweder viele Bedingungen erfüllt sein, oder es muß die Zahl der zur Kristallisation befähigten Moleküle eine sehr kleine sein, damit es zur Bildung eines Zentrums kommt. Verfolgt man die zweite Alternative, so wäre anzunehmen, daß nur ein kleiner Teil der Moleküle befähigt ist, sich im Raunggitter einzuordnen, und daß zur Bildung des ersten Zentrums das Zusammentreffen einer Anzahl, etwa von 8 Mol. dieser Art notwendig ist. Durch diese Bedingungen würde das Ereignis der Kernbildung ein relativ seltenes Ereignis werden, das

noch seltener würde, wenn bezüglich der Art des Zusammentreffens einschränkende Vorschriften gemacht würden, wie betreffs der Geschwindigkeit der zusammenstoßenden Moleküle oder der Richtungen, in denen sie aufeinanderstoßen. Auch wenn diese Bedingungen hinreichen, um die relativ geringe Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Zentrums zu deuten, so ist doch der Prozeß dieser Bildung ein so verwickelter, daß eine einfache Beziehung seiner Wahrscheinlichkeit zur Stabilität der gebildeten Form nicht zu erwarten ist.

Der Beweis, daß es sich bei der Kernbildung um einen Vorgang handelt, der den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen ist, wurde durch folgende Feststellungen erbracht: 1. Die Kernzahlen einzelner Versuche schwanken in derselben Weise um einen Mittelwert wie andere dem Zufall unterworfenen Ereignisse, beispielsweise die Summen der Augenzahlen verschiedener Würfel, um ihren Mittelwert schwanken. 2. Die relativen Schwankungen der Kernzahlen um ihren Mittelwert nehmen mit zunehmender Kernzahl ab, wie das bei den anderen dem Zufall unterworfenen Ereignissen der Fall ist¹⁾.

4. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit.

(Abgekürzt K. G.)

Die Tatsache, daß die Kristalle Polyeder sind, beweist, daß die K. G. von der Richtung abhängt, denn wäre sie unabhängig von derselben, so wären die Kristalle von einer Kugelfläche begrenzt. Die Richtung, auf die sich die K. G. bezieht, fällt mit der Senkrechten auf der parallel sich selbst beim Wachstum fortrückenden Fläche zusammen, und die Abstände der Kristallflächen vom Kristallisationszentrum in verschiedenen Richtungen stehen im Verhältnis der linearen K. G.

Man hat auch eine andere K. G., welcher der Charakter eines Vektors abgeht, zu bestimmen gesucht und zu diesem Zwecke den Stoff in ein Dilatometer gebracht, um aus der Änderung des Volumens pro Zeiteinheit die Menge des Kristallisierenden abzuleiten²⁾. Doch hängt diese „räumliche“ Geschwindigkeit von der Anzahl der Kristallisationszentren im Stoff, ihrer Lage zueinander und den Bedingungen der Entziehung der Kristallisationswärme ab. Diese Bestimmungen ergaben infolgedessen nicht übereinstimmende Resultate.

Vergleicht man die Gestalt von Kristallen desselben Stoffes, die sich langsam oder schnell gebildet haben, so bemerkt man, daß der Kristall bei langsamer Bildung bedeutend flächenreicher ist. Langsam bildet sich ein Kristall aus einer wenig unterkühlten Schmelze oder

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **91**, 219, 1915.

²⁾ E. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 617, 1899; **33**, 61, 1900.

aus einer wenig übersättigten Lösung, schnell aus tiefer unterkühlten Schmelzen und stärker übersättigten Lösungen. Hieraus folgt, daß die K.G. der verschiedenen Flächen in verschiedener Weise von den Bildungsbedingungen abhängen. Wäre das Verhältnis der verschiedenen Geschwindigkeitsvektoren bei verschiedenen Bedingungen dasselbe, so müßten alle Flächen sich einander parallel um gleiche Strecken verschieben und die äußere Begrenzung eines Kristalls könnte nicht von den Bedingungen seiner Bildung abhängen. Sind aber die verschiedenen Geschwindigkeitsvektoren verschiedene Funktionen der Unterkühlung bei der Kristallisation aus der reinen Schmelze des Kristalls oder der Übersättigung bei der Kristallisation aus einer Lösung, so muß sich die äußere Begrenzung des Kristalls mit diesen Veränderlichen ändern, indem die Flächen der Geschwindigkeitsvektoren, die schneller mit jenen Veränderlichen zunehmen, die Entwicklung anderer Flächen unterdrücken. Um das Wachstum eines Kristalls in seiner reinen Schmelze bei verschiedenen Temperaturen beschreiben zu können, wäre also die Abhängigkeit aller seiner Geschwindigkeitsvektoren von der Temperatur zu ermitteln. Die Lösung dieser Aufgabe ist noch im weiten Felde. In Wirklichkeit ist es bisher nur gelungen, bei Stoffen, deren Schmelzen sich stark unterkühlen lassen, den größten Vektor für nur eine Temperatur, nämlich die des Schmelzpunktes, zu messen und von seiner wahren Temperaturabhängigkeit ein richtiges Bild zu erhalten.

*D. Gernez*¹⁾ führte die ersten Messungen der linearen K.G. in Abhängigkeit von der Unterkühlung der Schmelze aus. Zu diesem Zwecke dient ein U-förmiges Glasrohr mit einer Skala, auf der die Bewegung der

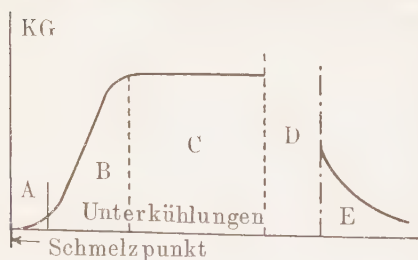


Fig. 36.

sichtbaren Grenze zwischen der unterkühlten Schmelze und den Kristallen verfolgt wird. Die Kristallisation der Schmelze wird durch Impfung hervorgerufen.

Fig. 36 gibt die Abhängigkeit der K.G. für Stoffe mit erheblicher K.G. von der Badtemperatur, bei der die Kristallisation in der unterkühlten Schmelze vor sich geht. Die K.G. wächst, wie *Gernez* früher gefunden hatte, mit der Unterkühlung, sie wird aber von 20 bis 30° Unterkühlung an von der Temperatur der Schmelze unabhängig.

Das Benzophenon konnte, weil das spontane Kristallisationsvermögen seiner Schmelze besonders gering ist, bis 100° unter seinem

¹⁾ *D. Gernez*, C. r. 95, 1278, 1882.

Schmelzpunkt untersucht werden, wobei sich ergab, daß die K. G. desselben bei etwa 100^0 Unterkühlung stark abnimmt und im Äther-Kohlensäurebade unmerklich kleine Werte besitzt. Taucht man ein Rohr von 1 mm Durchmesser, gefüllt mit flüssigem Benzophenon von 0^0 , in dem die Kristallisation mit konstanter maximaler K. G. (etwa 55 mm pro 1 Min.) vor sich geht, in ein Alkohol-Kohlensäurebad, so wird die Kristallisation alsbald gehemmt, bei der Erwärmung wird die Bewegung der Grenze zwischen Flüssigem und Kristallisiertem bei etwa -35^0 merklich und steigt dann bei weiterer Erwärmung schnell auf ihren konstanten maximalen Wert. Diese Temperaturabhängigkeit ist, wie die Untersuchung zahlreicher anderer Stoffe zeigte, typisch für alle Stoffe, deren maximale K. G. mehr als 3 mm pro Minute beträgt.

Im Diagramm Fig. 36 ist die Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur des Bades, gezählt vom Schmelzpunkt des Kristalls, nach tieferen Temperaturen hin für solche Stoffe dargestellt.

Im Temperaturgebiet *A*, 1 bis 5^0 unterhalb des Schmelzpunktes, bilden sich von der Impfstelle aus größere, flächenreiche Kristalle, deren Achsen zur Rohrachse sehr verschieden gerichtet sind. Infolgedessen erhält man wenig übereinstimmende Werte der K. G., die mit der Annäherung an den Schmelzpunkt schnell abnehmen. Thermische Konvektionsströme oder solche, die durch geringe Beimengungen fremder Stoffe in der Schmelze verursacht werden, sind hier von großem Einfluß sowohl auf die K. G. als auch auf die Form der Kristalle. Die Konvektionsströme beschleunigen hier die Kristallisation. In einem breiteren Rohr von 3 mm Durchmesser schritt die Kristallisation des Benzophenons 1^0 unter dem Schmelzpunkt um 10 cm pro 24 Stunden von unten nach oben vor, während in einem Rohr von 0.5 mm Durchmesser, in dem sich die Konvektionsströme weniger gut ausbilden können, dazu 3·24 Stunden nötig waren. Dabei sammeln sich schließlich die Beimengungen im obersten Teil des Rohres an, wodurch durch Erniedrigung des Schmelzpunktes die Kristallisation schließlich ganz zum Stillstand gelangt.

Im Gebiet *B*, etwa 5 bis 30^0 unterhalb des Schmelzpunktes, bildet sich im Rohr eine Anzahl parallel der Rohrachse gerichteter Säulen, die vornehmlich an ihren Enden wachsen, wodurch lange Kristallfäden entstehen. Im Anfang des Gebietes *B* liegen die Kristallfäden ausschließlich an den peripheren Teilen des Flüssigkeitszylinders, von denen die Kristallisationswärme schneller abgeführt wird als aus den zentralen Teilen. Bei Stoffen mit großer K. G. wachsen hier ein oder einige Kristallfäden spiralförmig an der Rohrwand. Die Verteilung der Kristallfäden im Rohr gibt für einen mittleren Teil des Gebietes *B* Fig. 37, und für den Anfang des Gebietes *C* Fig. 38. Während im Gebiet *B*

die Kristallfäden hauptsächlich an den Rohrwänden wachsen, füllt sich im Gebiet *C* mit fallender Badtemperatur das Innere des Rohres mit Kristallfäden, zwischen denen sich in einiger Entfernung von der sichtbaren Kristallisationsgrenze *A* Hohlräume durch die Kristallisationskontraktion oder durch Ausscheidung von Gasblasen bilden.

Im Temperaturgebiet *D* sind stationäre K.G. unter den Bedingungen des Wärmeabflusses, wie sie durch Versuche in Glasröhren gegeben sind, nicht zu beobachten.

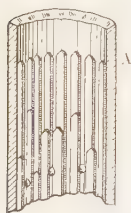


Fig. 37.

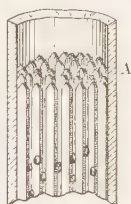


Fig. 38.

Im Temperaturgebiet *E*, über dem der fallende Teil der Kurve der K.G. liegt, erkennt man durch den Augenschein, daß zwischen den Kristallen keine Flüssigkeit verbleibt, sondern die ganze Menge der Flüssigkeit in der sichtbaren Kristallisationsgrenze kristallisiert. Die Grenze zwischen der Schmelze

und den Enden der Kristallfäden ist hier konvex zur Schmelze gekrümmt, weil die peripheren Teile kälter als die zentralen sind.

Die Änderung der Verteilung der Kristalle in der Kristallisationsgrenze und die Änderung der linearen K.G. mit der Unterkühlung führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Kristallisation wird im Gebiet *B* durch die freiwerdende Wärme gehemmt. Durch Erwärmung der Flüssigkeitsschichten an den sich vorwärts bewegenden Kristallflächen auf die Temperatur des Schmelzpunktes wird die K.G. herabgedrückt. Mit wachsender Unterkühlung wächst das Temperaturgefälle an der Kristallisationsgrenze und damit nimmt die K.G. zu, bis das Temperaturgefälle so stark wird, daß sich die Kristallisation mit der ihr eigentümlichen maximalen Geschwindigkeit entwickeln kann.

2. Im Temperaturgebiet *C* hat die K.G. deshalb einen von der Badtemperatur unabhängigen Wert, weil an der Kristallisationsgrenze in diesem Gebiet eine unveränderliche Temperatur, die des Schmelzpunktes, herrscht¹⁾. Zur Herstellung dieser Temperatur ist in der

¹⁾ Man hat versucht, die Temperatur in der Grenzschicht zu messen, um auf diesem Wege die Folgerung, daß in ihr die des Schmelzpunktes herrscht, zu prüfen. Da die Dicke des angewandten Drahts des Thermoelements die der Grenzschicht übertraf, so beobachtete man beim Durchschreiten der Grenzschicht durch die Schicht, in die die Lötstelle des Thermoelements tauchte, allerdings ein Ansteigen der Temperatur, aber nie bis auf die Schmelztemperatur. Hieraus zu schließen, daß an der Grenze in den Gebieten *A*, *B* und *C* nicht die Schmelztemperatur herrscht, ist natürlich unzulässig. Da man bekanntlich den Schmelzpunkt als Temperatur des

Kristallisationswärme der zwischen den Enden der Kristallfäden vorhandenen Flüssigkeit, wie die direkte Besichtigung der sichtbaren Kristallisationsgrenze lehrt und die Rechnung zeigt, eine hinreichende Wärmemenge vorhanden. Bezeichnet t_0 die Temperatur des Schmelzpunktes, c_m'' die mittlere spezifische Wärme des Kristalls, r_0 die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt, so ergibt sich die Temperatur t , von der aus noch die Temperatur bis auf den Schmelzpunkt steigen kann, wenn die Flüssigkeit vollständig ohne Wärmeverluste kristallisiert, zu

$$t = t_0 - \frac{r_0}{c_m''}.$$

Könnte die Kristallisation so geleitet werden, daß aus der Kristallisationsgrenze keine Wärme verloren geht, so müßte sie von der Temperatur t an von ihrem konstanten maximalen Wert schnell zu fallen beginnen. In Wirklichkeit aber bemerkt man zweierlei Abweichungen, weil jene Bedingung nicht erfüllt ist.

Bei großer K.G. von mehreren 100 mm pro Minute können, wenn das Rohr nicht sehr eng ist, bei der Kristallisation in der Schmelze, deren Temperatur unter t liegt, die von der Kristallisationsgrenze entfernteren Schichten mit der Zeit sich erwärmen, infolgedessen kann es zu keiner stationären Geschwindigkeit kommen und die K.G. wächst mit der Zeit bis zu ihrem konstanten maximalen Wert, trotzdem die Temperatur der Schmelze sich anfangs unter der Temperatur t befand (Gebiet D).

Bei kleiner K.G. unter 4 mm pro Minute ist gewöhnlich die durch Leitung und Strahlung verlorene Wärmemenge so groß, daß es nicht zur Ausbildung stationärer Geschwindigkeiten kommen kann und der Abfall der K.G. bei einer Temperatur eintritt, die bedeutend höher liegt als die Temperatur t .

Haltepunkts auf der Abkühlungskurve annimmt, weil seine Temperatur von der Geschwindigkeit der Wärmeableitung unabhängig ist, so folgt hieraus, daß die Gleichgewichtstemperatur sich auf Kosten des Wärmeinhalts der Schmelze sehr schnell herzustellen vermag. Wollte man die Behauptung, daß in der Grenzschicht die Gleichgewichtstemperatur herrscht, wirklich prüfen, so müßte man mit Thermoelementen variabler Masse operieren. Dann würde man finden, daß bei verschwindender Masse des Thermoelements wirklich die Gleichgewichtstemperatur vom Thermoelement erreicht wird.

Die Zweistoffsysteme.

Die Zusammensetzung einer Mischung, die aus zwei Komponenten besteht, ist bestimmt, wenn die Masse der Mischung und die einer Komponente bekannt ist. Die Zusammensetzungen einer Reihe binärer Mischungen lassen sich also durch eine Variable darstellen. Die Punkte einer geraden Strecke können die Zusammensetzungen einer Mischungsreihe angeben, wenn den Massen aller Mischungen derselbe Wert gegeben wird. Häufig drückt man die Zusammensetzung der Mischung in Gewichtsprozenten der einen Komponente aus. Die Masse der Mischung ist dann gleich 100 g gesetzt, und die Prozentzahl p der Komponente A gibt die Anzahl von Gramm dieser Komponente in 100 g der Mischung an. Die Masse der einen Komponente gleich 100 g zu setzen, empfiehlt sich nicht, weil dann die Mischungen, die reich an der anderen Komponente sind, sehr große Zusammensetzungszahlen bekommen.

Nicht selten wird auch der Molenbruch x der Komponente A zur Angabe der Zusammensetzung benutzt. Er gibt den Bruchteil der Moleküle oder Atome an, die von der Komponente A in der Mischung vorhanden sind. Die Zahl aller Moleküle oder Atome wird gleich der Einheit gesetzt. Aus dem Prozentgehalt p der Komponente A kann, wenn das Atom- oder Molekulargewicht bekannt ist, der Molenbruch x leicht berechnet werden. In 100 g der Mischung sind pg A und $100 - pg$ B vorhanden. Wenn a und b die Atomgewichte der Komponenten A und B bedeuten, so sind $\frac{p}{a} + \frac{100 - p}{b}$ g Atome in der Mischung vorhanden,

und der Molenbruch von A ist $x = \frac{p}{\frac{p}{a} + \frac{100 - p}{b}}$ und der von B ist $1 - x = \frac{100 - p}{\frac{p}{a} + \frac{100 - p}{b}}$. Umgekehrt können aus den gegebenen Molenbrüchen

und Atomgewichten auch die Gewichtsprocente von A und B berechnet werden:

$$p = \frac{100 a x}{a x + b (1 - x)}, \quad 100 - p = \frac{100 b (1 - x)}{a x + b (1 - x)}.$$

Die mit 100 multiplizierten Molenbrüche nennt man auch Mol- oder Atomprocente.

I. Die Gleichgewichte von Flüssigkeitsgemischen mit ihren Dämpfen.

A. Die Gleichgewichte unterhalb der kritischen Temperaturen der beiden Komponenten.

1. Das tx -Diagramm.

Eine chemisch homogene Flüssigkeit siedet bei unveränderlicher Temperatur. Man darf aber diesen Satz nicht umkehren, denn es gibt auch singuläre Gemische, die bei unveränderlicher Temperatur sieden, und deren Dampf dieselbe Zusammensetzung hat, die der flüssigen Mischung zukommt. Durch Ausfrieren der einen der beiden Komponenten kann hier häufig eine Trennung erzielt werden.

Während also eine homogene Flüssigkeit bei unveränderlicher Temperatur siedet, steigt beim Sieden einer Mischung die Temperatur beständig an, ausgenommen sind jene Mischungen singulärer Zusammensetzung.

Bringt man eine kleine Menge einer chemisch homogenen Flüssigkeit in ein Probierglas, in das ein Thermoelement geführt ist, erwärmt in einem Luftbade, und leitet die Dämpfe in einen Kühler, um sie zu kondensieren, so bemerkt man zu Beginn der Erwärmung einen schnellen Anstieg der Temperatur des in die Flüssigkeit tauchenden Thermoelementes, aber nach Eintritt des Siedens wird die Temperatur unveränderlich, und erst ganz zum Schluß beginnt die Temperatur zu steigen. Fraktioniert man das Kondensat der Dämpfe, so kann man feststellen, daß die einzelnen Fraktionen sich nicht voneinander unterscheiden, beispielsweise durch ihre Schmelzpunkte oder ihre Brechungskoeffizienten. Wiederholt man diesen Versuch mit einer Mischung, so bemerkt man, daß während des Siedens die Temperatur beständig steigt, allerdings viel langsamer als vor Beginn und nach Beendigung des Siedens. Fraktioniert man auch jetzt das Kondensat der Dämpfe, so findet man, daß jede folgende Fraktion an dem flüchtigeren Stoff ärmer ist als die vorhergehende. Zeichnet man die bei solchen Versuchen beobachteten Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man Erhitzungskurven von der Form der Fig. 39.

Bei den beiden reinen Komponenten der Mischungen wurde beobachtet, daß auf den Erhitzungskurven die Temperatur während des Siedens unveränderlich ist, bei den beiden Mischungen steigt sie während des Siedens an.

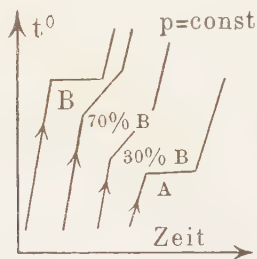


Fig. 39.

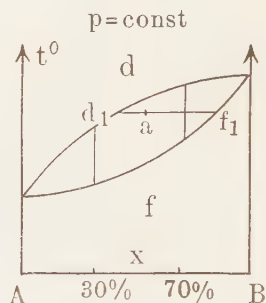


Fig. 40.

Um die Resultate einer größeren Reihe der Bestimmungen von Erhitzungskurven leicht zu übersehen, tragen wir in das Temperatur-Konzentrationsdiagramm, auf der t x -Ebene der Fig. 40, die Temperaturen des Beginns und des Endes des Siedens ein, verbinden die gefundenen Punkte des Beginns des Siedens durch eine Kurve und ebenso die des Endes des Siedens. Diese beiden Kurven teilen das Zustandsfeld der Mischungen in drei Teile, oberhalb der Kurve des Siedeendes liegt das Dampffeld d , unter der Kurve des Siedebeginns das Flüssigkeitsfeld f und zwischen beiden liegt das Feld heterogener Zustände. Erhitzt man eine Mischung x bei unveränderlichem Druck p auf eine Temperatur t , die in das heterogene Gebiet fällt, so spaltet sich die Flüssigkeitsmenge in Dampf und Flüssigkeit, deren Zusammensetzungen verschieden sind. Diese kann man dem Diagramm entnehmen, indem man durch den betreffenden Zustandspunkt a eine Parallele zur x -Achse zieht und ihre Schnittpunkte mit den beiden Grenzkurven des heterogenen Gebietes aufsucht. Die x -Werte derselben geben die Zusammensetzung des Dampfes d_1 und der Flüssigkeit f_1 an. Dieses Verfahren ist dadurch begründet, daß der Dampf und die Flüssigkeit, die miteinander beim Druck p im Gleichgewicht sind, gleiche Temperaturen haben.

Es gibt noch eine andere Methode zur Feststellung der beiden Kurven des heterogenen Gebietes, die sich auf die chemische Analyse des Dampfes, der einer siedenden Mischung entströmt, und der dieser Mischung gründet. Nimmt man eine größere Flüssigkeitsmenge, kondensiert den der siedenden Flüssigkeit entströmenden Dampf, und läßt nur einen geringen Teil der Flüssigkeit überdestillieren, um merkliche Änderungen in der Zusammensetzung beider zu vermeiden, so

gibt die Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes und der der Flüssigkeit je einen Punkt d und f der beiden Grenzkurven des heterogenen Gebietes. Durch Wiederholung dieser Bestimmung für Mischungen anderer Zusammensetzung kann der Verlauf beider Kurven festgelegt werden.

a) Die Hebelbeziehung.

Wenn das Realdiagramm der x - t -Ebene für eine Reihe flüssiger Mischungen der beiden Komponenten A und B bekannt ist (Fig. 41), so können demselben nicht nur die Temperaturen des Beginns und des Endes des Siedens für jede Mischung entnommen werden, sondern auch für jede Mischung die Zusammensetzung des Dampfes, der der Mischung entströmt, und für jede Dampfmenge die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die bei seiner partiellen Kondensation sich zuerst aus ihr abscheidet. Schließlich gestattet die Hebelbeziehung, auch die Mengen des Dampfes und der Flüssigkeit aus dem Diagramm abzulesen, die sich aus einem flüssigen Gemisch bilden, wenn dasselbe auf

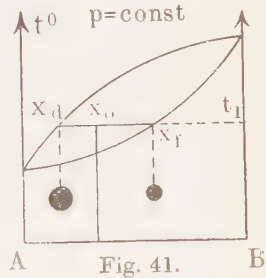


Fig. 41.

eine Temperatur gebracht wird, die in das heterogene Gebiet fällt. Bringt man die Flüssigkeit x_0 auf die Temperatur t_1 , so spaltet sie sich in den Dampf von der Zusammensetzung x_d und in die Flüssigkeit von der Zusammensetzung x_f , und die Mengen dieser beiden Phasen verhalten sich umgekehrt wie die Längen $x_d x_0$ und $x_0 x_f$.

Die Masse der ursprünglichen Flüssigkeit hat sich nach ihrer Erwärmung auf t_1 in die Dampfmasse m und die Flüssigkeitsmasse $1 - m$ geteilt, und da hierbei keine Masse verlorengegangen ist, so gilt, wenn die x -Werte den Prozentgehalt von B angeben:

$$1 \cdot x_0 = m x_d + (1 - m) x_f$$

oder

$$m = \frac{x_0 - x_f}{x_d - x_f} \quad \text{und} \quad 1 - m = \frac{x_d - x_0}{x_d - x_f},$$

also

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{x_0 - x_f}{x_d - x_0}.$$

Denkt man sich die Gerade $x_d x_f$ als Hebel mit dem Stützpunkt x_0 (Fig. 41), so besteht Gleichgewicht am Hebel, wenn die an seinen Enden befestigten Massen m und $1 - m$ die folgende Proportion erfüllen:

$$m : (1 - m) = (x_0 - x_f) : (x_d - x_0).$$

Die Massen der im Gleichgewicht miteinander befindlichen Dampf- und Flüssigkeitsmengen können also einem Realdiagramm leicht durch Ausmessung der Längen $x_0 - x_f$ und $x_d - x_0$ entnommen werden.

Damit sind die drei Gruppen von Fragen, die betreffs der Gleichgewichte zwischen flüssigen Gemischen und ihren Dämpfen zu stellen sind, beantwortet. Die Temperaturen des Beginns und des Endes des Siedens, die Zusammensetzungen des Dampfes und der Flüssigkeit, die miteinander im Gleichgewicht sind, sowie ihre Mengen können aus dem Realdiagramm abgelesen werden.

Obwohl die Methoden, die zur Aufstellung des Zustandsdiagramms dienten, dynamische und nicht statische sind, darf man die mit ihrer Hilfe abgeleiteten Diagramme als Gleichgewichtsdiagramme ansprechen, da die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeiten und ihren Dämpfen sich sehr schnell einstellen. Immerhin sind auch hier eine Reihe experimenteller Vorsichtsmaßregeln zu beachten, die bewirken, daß zwischen der Flüssigkeit und den ihr entströmenden Dämpfen sich das Gleichgewicht wirklich herstellt.

b) Realdiagramme.

Koozeboom hat ein Verzeichnis der Flüssigkeitspaare zusammengestellt, für die Siedekurven bestimmt wurden, das auf der folgenden Seite abgedruckt ist. Beide Kurven sind für die Paare 4, 5, 6, 15 und 23 bestimmt, für die anderen Paare ist nur die Kurve des Siedebeginns bestimmt worden. Von jeder Flüssigkeit hat die in der Spalte A be-

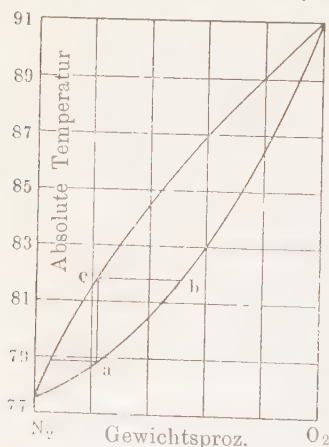


Fig. 42.

findliche einen tieferen Siedepunkt als die in der Spalte B befindliche (siehe Tabelle auf folgender Seite).

Das von *Baly* bestimmte Realdiagramm der Mischungen von flüssigem N_2 und O_2 gibt Fig. 42 wieder. Aus flüssiger Luft mit 21 Proz. O_2 entwickelt sich zuerst ein Dampf, der nur 5 Proz. O_2 enthält. Bei weiterem Verdampfen steigt die Temperatur, und die Zusammensetzung des flüssigen Gemisches ändert sich auf dem Kurvenstück ab . Der Punkt b gibt die Zusammensetzung des letzten Restes der Flüssigkeit zu etwa 50 Proz. O_2 an. Diese ergibt sich durch folgende Konstruktion. Die ursprüngliche Zusammensetzung der flüssigen Luft entspricht dem Punkte a . Bei der Verdampfung wird das Temperaturintervall vom Punkte a bis zum Punkte c , dem Schnitt-

punkte der Senkrechten auf der x -Achse durch a mit der Kurve des Endes der Verdampfung, zurückgelegt. Der letzte Dampf hat also die Zusammensetzung, die der Punkt c angibt, und dieser entwickelt sich aus der Flüssigkeit b , die der Schnittpunkt einer Parallelen zur x -Achse durch c mit der Kurve des Beginns des Siedens ist.

Nr.	A	B
1	Tetrachlorkohlenstoff	Benzol ¹⁾ ¹³⁾
2	Methylalkohol	Äthylalkohol ¹⁾
3	Chloroform	Benzol ¹⁾ ³⁾
4	Schwefelkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff ⁴⁾
5	"	Benzol ⁵⁾
6	Aceton	Benzol ¹⁾ ⁶⁾
7	"	Äthylalkohol ⁷⁾
8	Äthylalkohol	Wasser ²⁾
9	Äther	Methylalkohol ¹⁾ ³⁾
10	"	Äthylalkohol ²⁾ ⁸⁾
11	"	Aceton ²⁾
12	"	Benzol ¹⁾
13	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff ²⁾
14	Hexan	Benzol ⁹⁾ ¹³⁾
15	Stickstoff	Sauerstoff ¹⁰⁾
16	Wasser	Glycerin ¹¹⁾
17	Aceton	Wasser ²⁾ ⁵⁾
18	Monochlorbenzol	Monobrombenzol ¹²⁾
19	Benzol	Toluol ¹³⁾
20	Toluol	Äthylbenzol ¹³⁾
21	Hexan	Octan ¹³⁾
22	Äthylacetat	Äthylpropionat ¹³⁾
23	Acetaldehyd	Paraldehyd ¹⁴⁾

c) Die Wirkung der Abkühlung auf Dämpfe bei der Destillation.

Der Dephlegmator.

Die Erfahrung lehrt, daß der Dampf über einem Flüssigkeitsgemisch immer ärmer ist an der Komponente, durch deren Zusatz zur Flüssigkeit die Temperatur des Siedebeginns erhöht wird. Diese Tatsache bringen

¹⁾ Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 994, 1899. — ²⁾ Derselbe, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317, 1899. — ³⁾ Ryland, Amer. Chem. Journ. **22**, 384, 1899. — ⁴⁾ Brown, Journ. Chem. Soc. **39**, 304, 1881. — ⁵⁾ Carveth, Journ. of Phys. Chem. **3**, 193, 1899. — ⁶⁾ Ebersole, ebenda **5**, 246, 1901. — ⁷⁾ Thayer, ebenda **3**, 36 1899. — ⁸⁾ Pettitt, ebenda **3**, 349, 1899. — ⁹⁾ Jackson und Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 922, 1898. ¹⁰⁾ Baly, Phil. Mag., Juni 1900. — ¹¹⁾ Gerlach, Zeitschr. anal. Chemie **24**, 106, 1885. — ¹²⁾ Sydney-Young, Journ. Chem. Soc. **81** 775, 1902. — ¹³⁾ Ebenda **83**, 45, 1903. — ¹⁴⁾ Hollmann, Kon. Akad. Wet. Amsterdam, September 1902.

auch alle t - x -Diagramme zum Ausdruck. Wenn auf den Siedekurven keine Maxima oder Minima auftreten, so ist die Flüssigkeit bei allen Temperaturen an der weniger flüchtigen Komponente reicher als der Dampf, dieser ist also reicher an der flüchtigeren Komponente. Kühlt man den abströmenden Dampf ab, so setzt sich an den Oberflächen der festen Körper, über die er strömt, Flüssigkeit ab, und da diese am weniger flüchtigen Bestandteil reicher sein muß als der Dampf, so reichert sich der flüchtigere Stoff erst recht im Dampf an. Hiervon haben schon die arabischen Alchimisten bei ihren Destillationen Gebrauch gemacht, indem sie über dem Destillationsgefäß den Alembicus (Helm) anbrachten. Bei moderneren Apparaten wird auf den Destillierkolben ein Aufsatz mit mehreren Glaskugeln gesetzt, an deren Wänden sich die Dämpfe abkühlen sollen, und bei großen Destillierapparaten läßt man die Dampfgemische (Alkohol und Wasser) über eine Reihe

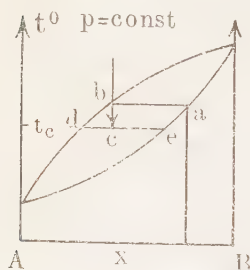


Fig. 43.

von Kupfertellern streichen, wodurch eine stärkere Abkühlung und damit auch eine weitergehende Trennung beider Komponenten erreicht wird.

Alle diese Apparate, Dephlegmatoren, arbeiten nach demselben Prinzip. Aus der siedenden Flüssigkeit der Zusammensetzung a (Fig. 43), entwickeln sich Dämpfe der Zusammensetzung b . Werden diese auf die Temperatur t_c abgekühlt, so spaltet sich der Dampf beim Zustands- punkte c in den Dampf d und die Flüssigkeit e . Nach der Abkühlung ist der Dampf b , indem er sich in den Dampf d verwandelt hat, erheblich A -reicher geworden. Würde man den Dampf d weiter auf seinem Wege zum Kühler abkühlen, so würde er noch A -reicher werden.

d) Die fraktionierte Destillation.

Destilliert man ein flüssiges Gemisch von der Zusammensetzung 1 (Fig. 44), läßt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit um Δt^0 steigen, und unterbricht dann die Destillation, so haben die in der Vorlage gesammelten kondensierten Dämpfe die Zusammensetzung b_m . Die Zusammensetzung des Kondensates wird angenähert gleich sein dem Mittel aus den Zusammensetzungen des zuerst und des zuletzt entwickelten Dampfes. Destilliert man die Flüssigkeit der Vorlage ($2 : b_m$) nochmals unter Ansteigen ihrer Siedetemperatur um Δt^0 , so erhält man in der Vorlage ein Destillat der Zusammensetzung b'_m . In dieser Weise fortfahrend kann man ziemlich schnell zu einem recht

A-reichen Destillat gelangen. Aber die Masse desselben wird sehr klein sein im Vergleich zu der der ursprünglichen Flüssigkeit. Wenn die Masse des ersten Destillates nach der Hebelbeziehung ein Fünftel der der ursprünglichen Flüssigkeit beträgt und für das zweite Destillat dasselbe zutrifft, so ist die zweite Fraktion nur $\frac{1}{25}$ der ursprünglichen Flüssigkeit, und die dritte nur $\frac{1}{125}$. Um merkliche Mengen des n ten Destillates zu erhalten, muß man also erhebliche Mengen der ursprünglichen Flüssigkeit anwenden, und außerdem die Rückstände aufeinanderfolgender Destillate vereinigen und nochmals destillieren. Auch hier wird die Anwendung eines De- phlegmators schneller zum Ziele führen.

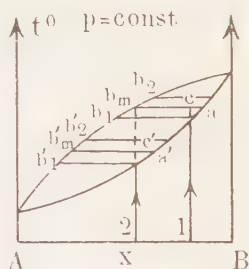


Fig. 44.

2. Das p - x -Diagramm.

Bringt man in den mit Quecksilber gefüllten, geschlossenen Schenkel eines Manometers ein Flüssigkeitsgemisch, so kann der Dampfdruck desselben in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Hat man in dieser Weise die p - t -Kurven einer Reihe von Mischungen bestimmt, so können ihnen für eine unveränderliche Temperatur die Dampfdrucke der verschiedenen Mischungen entnommen werden. Fügt man in das p - x -Diagramm diese Werte ein, so erhält man die Dampfdruckkurve der flüssigen Mischungen bei unveränderter Temperatur, oder die Kurve des Beginns der Verdampfung. Denn bei diesen Bestimmungen nach der statischen Methode ist die Masse des Dampfes im Vergleich zu der der Flüssigkeit verschwindend klein. Die Kurve des Endes der Verdampfung kann auf diesem Wege nicht gefunden werden, weil bei dieser Versuchsanordnung das Volumen des Dampfes nicht hinreichend vergrößert werden kann. Durch Destillation von Gemischen bei unveränderlich gehaltener Temperatur kann man aber für geringe Druckintervalle kleine Mengen kondensierter Dämpfe gewinnen, deren Analyse die Zusammensetzung des Dampfes ergibt, der dem betreffenden Gemisch entströmt. Diese Bestimmungen geben nach ihrer Eintragung ins p - x -Diagramm die Kurve des Endes der Verdampfung. In Fig. 45 ist ein solches Zustandsdiagramm dargestellt. Während im t - x -Diagramm das Zustandsfeld des Dampfes über dem des heterogenen Gebietes liegt, ist im p - x -Diagramm dasselbe unterhalb des heterogenen Zustandsfeldes zu finden. Dreht man das t - x -Dia-

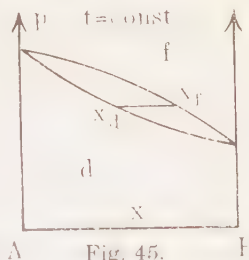


Fig. 45.

gramm um 180° , so erhält man die Lage der Zustandsfelder im px -Diagramm und den angenäherten Verlauf der beiden Grenzkurven des heterogenen Gebietes. Der Dampf ist immer reicher an der Komponente, durch deren Zusatz der Dampfdruck erhöht wird. Kennt man eine hinreichende Anzahl von Grenzkurven des px -Diagramms für verschiedene Temperaturen, so können aus diesen die beiden Grenzkurven

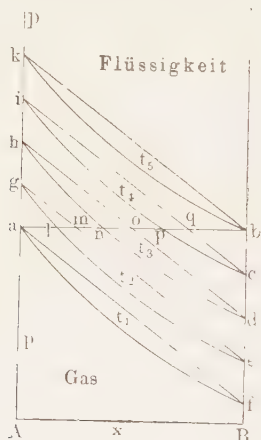


Fig. 46.

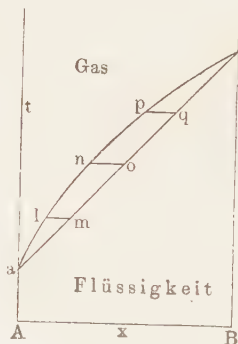


Fig. 47.

im tx -Diagramm abgeleitet werden und umgekehrt. In Fig. 46 sind eine Reihe von Grenzkurvenpaaren im px -Diagramm gezeichnet worden. Eine Parallele zur x -Achse gibt einen unveränderlichen Druck an. Die Schnittpunkte dieser Geraden mit je einem Paar der Grenzkurven geben bei $p = \text{const.}$ die Temperaturen und Zusammensetzungen von Dampf und Flüssigkeiten, die miteinander im Gleichgewicht sind. Überträgt man sie in das tx -Diagramm, so erhält man Fig. 47.

a) Die Form der Kurven des Beginns und des Endes der Kondensation für den Fall, daß die Gesetze der verdünnten Lösungen für beliebige Konzentrationen gelten.

Die Form dieser Kurven kann nur dann berechnet werden, wenn man Gesetze kennt, welche die Partialdrucke der beiden Komponenten in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergeben. Wenn das Dampfdruckgesetz der verdünnten Lösungen auf Lösungen beliebiger Konzentration übertragbar ist, was merkwürdigerweise zuweilen statthaft zu sein scheint, so kann die Form der beiden Grenzkurven nach *Roozeboom*¹⁾ auf folgendem Wege angegeben werden.

¹⁾ Heterogene Gleichgewichte 2, 8—13, 1904.

Nach diesem Gesetz ist der Partialdruck p_B der Komponente B einer flüssigen Mischung gleich dem Produkt aus ihrem Molenbruch x_B und dem Dampfdruck P_B des reinen Bestandteils B . Es gelten die Gleichungen

$$p_A = (1 - x_B) P_A \quad \text{und} \quad p_B = x_B P_B. \quad (1)$$

Die Partialdrucke der beiden Bestandteile werden also im p - x -Diagramm, die Gültigkeit des Dampfdruckgesetzes verdünnter Lösungen vorausgesetzt, durch zwei Gerade a und b (Fig. 48) dargestellt. Die Summe der beiden Partialdrucke ist gleich dem Gesamtdruck P der Flüssigkeitskurve E , die dann auch eine Gerade sein muß.

$$P = p_A + p_B = (1 - x_B) P_A + x_B P_B = P_A + x_B (P_B - P_A). \quad (2)$$

Die Koordinaten der anderen Grenzkurve, der Kurve des Beginns der Kondensation, können in folgender Weise berechnet werden. Die Konzentrationen in der Gasphase x'_B und $1 - x'_B$ werden sich verhalten wie die Partialdrucke der beiden Bestandteile p_B und p_A , wenn die Gasgesetze gelten. Außerdem ist für die Partialdrucke durch die Gleichungen (1) eine Beziehung zu den Konzentrationen der flüssigen Phase: x_B und $1 - x_B$, gegeben. Man darf also schreiben:

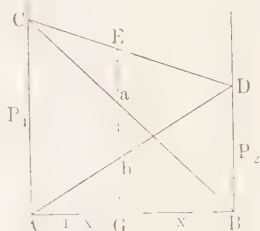


Fig. 48.

$$\frac{x'_B}{1 - x'_B} = \frac{p_B}{p_A} = \frac{x_B}{1 - x_B} \cdot \frac{P_B}{P_A}. \quad (3)$$

Die Konzentrationen des Dampfes und seiner Flüssigkeit wären nur dann einander gleich, $x'_B = x_B$, wenn bei Gültigkeit der gemachten Voraussetzungen $P_B = P_A$ wäre, die beiden Bestandteile also gleiche Dampfdrucke hätten. Bei den optischen Antipoden wird das wohl zutreffen: die Dampfdrucke der Mischungen eines d- und l-Körpers wären unabhängig von ihrem Mischungsverhältnis und daher wäre auch die Konzentration des d- und l-Körpers in der flüssigen Mischung und in ihrem Dampfe dieselbe. Bei anderen Flüssigkeitspaaren kann die Gleichheit von P_A und P_B nur für singuläre Temperaturen zutreffen.

Die Gestalt der Gaskurve ergibt sich für den Fall, daß die gemachten Annahmen zutreffen, wenn man aus den Gleichungen (2) und (3) die Konzentrationen der Flüssigkeit x_B und $1 - x_B$ eliminiert, zu

$$P = \frac{P_A P_B}{P_A (1 - x'_B) + P_B x'_B} \quad (4)$$

Berechnet man für eine Reihe von x_B -Werten und einen bestimmten Quotienten $\frac{P_A}{P_B}$ die Werte von P , so erhält man für $\frac{P_A}{P_B} = 2, 4$ und 8 die Kurven des Beginns der Kondensation F, F_1 und F_2 der Fig. 49. Mit zunehmendem Quotienten $\frac{P_A}{P_B}$ wachsen bei gleichem x_B die Differenzen der Zusammensetzungen der Flüssigkeit und des Dampfes. Die größte Differenz der Konzentrationen des Dampfes und der Flüssigkeit liegt

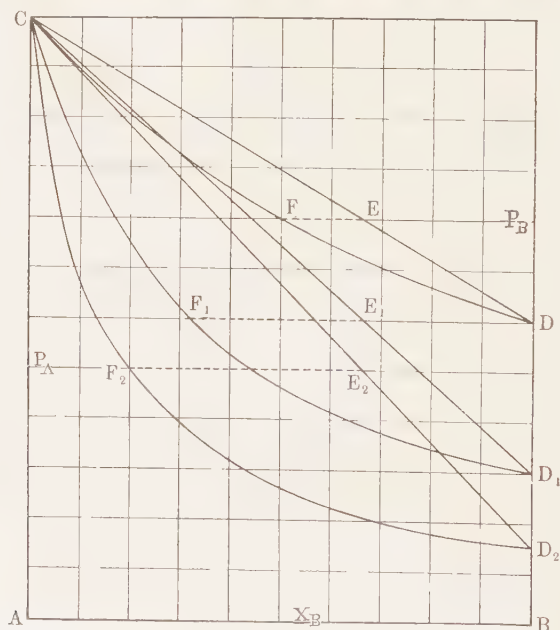


Fig. 49.

nicht bei der Flüssigkeit mit dem Wert $x_B = 0.5$, sondern bei $x_B = 0.66$, worauf die gestrichelten Abstände der beiden Grenzkurven hinweisen.

Wenn die Kurve des Endes der Kondensation eine gerade Linie ist, so folgt hieraus nicht, daß auch die Dampfdruckerniedrigung proportional dem Molenbruch für beliebige Konzentrationen ist, denn die Linie CD (Fig 48) kann eine Gerade sein, auch wenn die Linien a und b nicht Gerade sind. Für die Gradlinigkeit von CD ist nach *van der Waals*¹⁾ hinreichend, daß die Verdampfungswärme der Lösung sich nach der Mischungsregel aus denen der Komponenten berechnen läßt und daß diese gleiche kritische Drucke haben. In anderer Formulierung kann

¹⁾ Kontinuität II, 153—156.

man auch sagen, daß die Linie CD eine Gerade sein wird, wenn beide Flüssigkeiten nicht assoziiert sind und die Attraktionskräfte zwischen verschiedenen Molekülen von der Größenordnung der zwischen gleichartigen Molekülen bestehenden Kräften sind.

Wenn für die Mischungen beider Dämpfe die Gesetze idealer Gase gelten, so besteht nach *Duhem*¹⁾ für die beiden Partialdrucke p_A und p_B und den Molenbrüchen der Flüssigkeit $1 - x_B$ und x_B die Beziehung:

$$\frac{d \ln p_A}{d \ln (1 - x_B)} = \frac{d \ln p_B}{d \ln x_B}.$$

Aus dieser Differentialgleichung folgt, daß, wenn der Partialdruck von A sich linear mit $1 - x_B$ ändert, dieselbe Änderung auch für den von B zutrifft.

Gerade Linien des Endes der Kondensation finden sich bei chemisch ähnlichen Flüssigkeitspaaren wie beim Chlor- und Brombenzol, Methyl- und Äthylbenzol, Äthylacetat und -propionat, Hexan und Oktan, Benzol und Toluol sowie Äthylen- und Propylenbromid²⁾. Aber auch, wenn diese Ähnlichkeit nicht vorhanden ist, tritt zuweilen die Geradlinigkeit auf, wie bei folgenden Flüssigkeitspaaren:

	P_A und P_B	$\frac{P_A}{P_B}$	Δx	t^0	Beobachter
Benzol	268 mm	1,14	0,03	50	<i>Zawidzki</i> ³⁾
Äthylenbromid	236 "				
CCl_4	310 "	3,33	0,25	50	<i>Lehfeldt</i> ⁴⁾
Toluol	93 "				
CO_2	43,6 Atm.	12,1	0,50	9,5	<i>Hartmann</i> ⁵⁾
Methylchlorid	3,6 "				

Unter Δx ist die maximale Differenz der Molenbrüche des Dampfes und der Flüssigkeit angegeben.

b) Die Krümmung der Linien des Endes der Kondensation.

Die Geradlinigkeit dieser Linien weist darauf hin, daß in den betreffenden Mischungen der innere Druck sich linear mit dem Molenbruch ändert. Das wird aber nur dann der Fall sein, wenn die Attraktion zweier verschiedener Moleküle gleich ist dem Mittel aus den Attraktionen der beiden gleichen Molekülpaare. Wenn die Attraktion der beiden

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 483 u. 722, 1899.

²⁾ *S. Young*, Journ. Chem. Soc. **81**, 774, 1902.

³⁾ *Zawidzki*, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129, 1900.

⁴⁾ *Lehfeldt*, Phil. Mag. (5) **46**, 42, 1898.

⁵⁾ *Hartmann*, Journ. f. phys. Chem. **5**, 425, 1901.

verschiedenen Molekülarten größer ist als dieses Mittel, so wird die Linie des Endes der Kondensation konvex zur x -Achse gekrümmt sein oder sogar ein Minimum aufweisen, während bei der umgekehrten Beziehung der Attraktionen sie konkav gekrümmt sein wird oder sogar ein Maximum besitzen kann.

Diese Anschauung deckt sich zum Teil mit folgender spezieller gefaßten¹⁾. Konvex zur x -Achse gekrümmte Linien des Endes der Kondensation weisen auf die Bildung einer Verbindung in den Gemischen beider Flüssigkeiten und konkav gekrümmte auf eine Spaltung von Doppelmolekülen in mindestens einer der beiden Flüssigkeiten bei ihrer Mischung. Nach dieser Fassung dürfte bei nicht assoziierten Flüssigkeitspaaren eine konkave Krümmung nicht auftreten. Da bei den Mischungen von Äther und Aceton²⁾ sowie CCl_4 und Benzol³⁾, also bei nicht assoziierten Flüssigkeiten die konkave Krümmung doch auftritt, so scheint der zweite Teil der Formulierung *Dolezaleks* zu speziell gefaßt zu sein. Immerhin tritt die konkave Krümmung nicht selten auf, wenn eine oder beide Flüssigkeiten assoziiert sind, wie beispielsweise bei den Mischungen von Äther und Äthylalkohol. Äthylalkohol und Wasser, Wasser und Essigsäure sowie bei Wasser und Propionsäure.

- c) Grenzkurven der px -Ebene mit einem Minimum und
Grenzkurven der tx -Ebene mit einem Maximum.

Aus dem allgemeinen Satz: Die Flüssigkeit ist reicher als der Dampf an derjenigen Komponente, durch deren Zusatz der Dampfdruck erniedrigt und die Siedetemperatur erhöht wird, folgt, daß im Maximum der Grenzkurven der Dampf und seine Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung haben. Denn, wenn das nicht zuträfe, würde der Satz für die ausgezeichneten Mischungen nicht gelten, und es würden sich merkwürdige Unstimmigkeiten ergeben. Der geometrische Ausdruck der Gleichheit der Zusammensetzungen von Dampf und Flüssigkeit ist die Berührung beider Grenzkurven in den Maximal- und Minimalpunkten.

Die Gleichheit der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit in den ausgezeichneten Punkten der Grenzkurven ist ein spezieller Fall eines allgemeinen Satzes von *Gibbs*, der im letzten Kapitel zu beweisen sein wird, und der lautet: Wenn auf den Gleichgewichtskurven binär zusammengesetzter Phasen ein Maximum oder Minimum auftritt, so ist die Zusammensetzung beider Phasen dieselbe, während ihre spezifischen Volumen und andere Eigenschaften wesentlich verschieden sind.

¹⁾ *Dolezalek*, Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 727, 1908.

²⁾ *Ganaeus*, ebenda 36, 232, 1901.

³⁾ *Zawidzki*, ebenda 35, 129, 1900.

In Fig. 50 sind zwei Grenzkurven mit einem Minimum auf der px -Ebene und in Fig. 51 ist das diesem Falle entsprechende Maximum auf der tx -Ebene dargestellt. Die beiden Grenzkurven berühren sich in dem Maximal- und Minimalpunkte. Bei einer anderen unveränderlichen Temperatur liegt das Minimum (Fig. 50) nicht bei demselben x -Wert, sondern es verschiebt sich auf einer Kurve, beispielsweise auf der Kurve ab , und das Analoge gilt für das Maximum der Fig. 51. Bei der Destillation einer Mischung, deren Zusammensetzung links oder rechts vom Maximum der Siedekurve liegt, entströmt ihr ein Dampf, der reicher als die Flüssigkeit an der Komponente ist, durch deren Zusatz die Siedetemperatur erniedrigt wird. Infolgedessen steigt der Siedepunkt der Flüssigkeit bis der x -Wert des maximalen Siedepunktes oder des minimalen Dampfdruckes erreicht ist. Bei weiterer Destillation geht die Flüssigkeit ohne Änderung ihrer Zusammensetzung in die Vorlage über. Der Grund für das Auftreten eines Maximums auf den px -Kurven

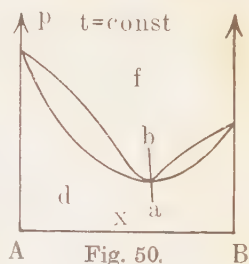


Fig. 50.

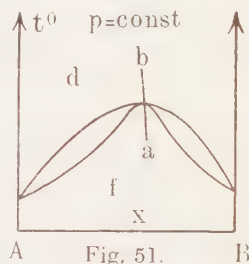


Fig. 51.

ist in der Bildung einer mehr oder weniger dissoziierten Verbindung beider Komponenten zu suchen, deren Dampfdruck kleiner ist als der beider Komponenten. Dementsprechend tritt beim Mischen der beiden Komponenten Wärmeentwicklung und Volumenverkleinerung auf. Mit der Temperatur wachsen der Dissoziationsgrad und die Partialdrücke der drei Molekülarten, daher liegt das Maximum oder Minimum nicht fest bei einem x -Wert, der dem Gesetz der multiplen Proportionen entspricht. Es sind folgende px -Kurven mit einem Maximum bestimmt worden.

Nr.	Temp. °C	Komponenten	P_1 und P_2 mm	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	x_m	Beobachter
1	100	Wasser	760	1,03	585	53	Konowalow
		Ameisensäure	740				
2	35	Aceton	344	1,17	248	62	Zawadzki
		Chloroform	293				
3	80	Pyridin	239	1,16	85	50	„
		Essigsäure	206				
4	80	Schwefeltrioxyd	3040	8,56	0	50	Knietzsch ¹⁾
		Wasser	355				

¹⁾ Berl. Berichte 34, 4110, 1901. Die Bestimmungen der Dampfdrucke gehen von 20 bis 100°.

Die folgende Tabelle enthält Flüssigkeitspaare mit einem Siedemaximum t_m .

Nr.	1. Komponente	2. Komponente	T_1 °C	T_2 °C	T_m °C	x_m Mol.-Proz.	Beobachter
1	Aceton	Chloroform	55,4	60,4	63,4	81	Thayer ¹⁾
2	Methylacetat	"	56	60,4	64,5	68,6	Ryland ²⁾
3	HCl	Wasser	— 84	100	110	89	Roscoe ³⁾
4	HBr	"	— 65	100	126	83	"
5	HJ	"	— 34	100	127	84	"
6	HF	"	19	100	?	65,4	"
7	HNO ₃	"	86	100	120,5	62,2	"
8	SO ₃	"	47	100	338	50,8	"
9	Ameisensäure	"	199,9	100	107,1	48,3	"
10	H ₂ O	HClO ₄	100	110	203	32	"
11	"	N ₂ H ₄	100	113,5	120	58,5	Lobry de Bruyn ⁴⁾
12	Pyridin	Propionsäure	116,7	140,7	151	67	André ⁵⁾
13	"	Essigsäure	116,7	118,1	140	60	"
14	"	Ameisensäure	116,7	100	149	72,8	"
15	Trimethylamin	Essigsäure	9	118	154	80	"
16	"	Ameisensäure	9	100	179	71	"
17	HCl	Methyläther	— 84	— 21	— 2	54,5	Friedel ⁶⁾

¹⁾ l. c. — ²⁾ l. c. — ³⁾ l. c. und weiter Lieb. Ann. 116, 203, 1860; 121, 346, 1862; 125, 319, 1863. —
⁴⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 13, 433, 1894 u. Kon. Akad. Wet. 1902, S. 155. — ⁵⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 21, 275, 285, 1899. — ⁶⁾ l. c., S. 45.

d) Grenzkurven der px -Ebene mit einem Maximum und
Grenzkurven der tx -Ebene mit einem Minimum.

In Fig. 52 und 53 sind die Grenzkurven und Zustandsfelder für diese beiden Fälle angegeben. Bei der Destillation verhalten sich diese Mischungen anders als die Mischungen mit einem maximalen Siedepunkt. Flüssigkeiten von einer Zusammensetzung links oder rechts vom x -Wert des minimalen Siedepunkts senden Dämpfe aus, die mehr als die Flüssigkeit von demjenigen Stoff enthalten, der die Temperatur des Siedens erniedrigt. Daher steigt beim Sieden die Temperatur der Flüssigkeit und ihr x -Wert entfernt sich mehr und mehr vom x -Wert der minimalen Siedetemperatur. Beim Fraktionieren ist also die Flüssigkeit minimaler Siedetemperatur in der Vorlage zu suchen und nicht wie im vorhergehenden Fall die Flüssigkeit maximaler Siedepunkte im Siedegeß.ß.

Die Gründe für das Auftreten eines minimalen Siedepunktes können verschiedene sein. Die Moleküle einer assoziierten Flüssigkeit können sich beim Zusatz der anderen Flüssigkeit in einfachere spalten oder es kann sich eine Verbindung beider Komponenten bilden, deren Partialdruck größer ist als der beider Komponenten. Flüssigkeitspaare mit maximalem Dampfdruck hat Roozeboom folgende zusammengestellt.

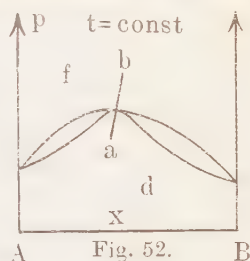


Fig. 52.

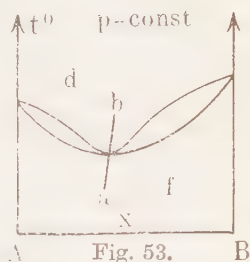


Fig. 53.

Nr.	Temp. °C	Komponenten	P_1 und P_2	$\frac{P_1}{P_2}$	P_m	x_m	Beobachter
1	50	Tetrachlorkohlenstoff	306 mm				
		Äthylacetat	280 "	1,10	319	32,5	Zawidzki
2	50	Äthyljodid	353 "				
		Äthylacetat	280 "	1,26	364	22	Zawidzki
3	50	Methylal	588 "				
		Schwefelkohlenstoff	514 "	1,14	704	46	Zawidzki
4	50	Schwefelkohlenstoff	514 "				
		Aceton	343 "	1,50	655	33	Zawidzki
5	70	Toluol	200 "				
		Essigsäure	140 "	1,43	225	27	Zawidzki
6	50	Benzol	271 "				
		Alkohol	220 "	1,23	407	38	Lehfeldt
7	50	Alkohol	220 "				
		Toluol	93 "	2,36	250	27	Lehfeldt
8	25,4	Chlorwasserstoff	48,5 Atm.				
		Äthan	42 "	1,16	59,5	45	Quint

Flüssigkeitspaare mit minimaler Siedetemperatur sind nach Roozeboom folgende:

Nr.	Druck Atm.	Komponenten	T_1 u. T_2 °C	T_m °C	x_m Mol. Proz.	Beobachter
1	45	Stickstoffoxydul Äthan	15 28	12,8	20	Kuenen
2	48	Chlorwasserstoff Äthan	25 31	15	48	Quint
3	1	Äthylalkohol Benzol	78 79,5	66,7	54	Thayer ¹⁾
4	1	Methylalkohol Benzol	65 80,2	58,3	± 40	Haywood
5	1	Chloroform Methylalkohol	62 65,3	54	35	Haywood
6	1	Chloroform Äthylalkohol	62 78	59,1	16,4	Thayer
7	1	Methylalkohol Tetrachlorkohlenstoff	65,2 77,2	56,0	42,1	Haywood Sydney-Young
8	1	Tetrachlorkohlenstoff Äthylalkohol	77,2 78,9	65,5	41,5	„
9	1	Aceton Methylalkohol	56 64,3	55,95	22	Pettitt
10	1	Aceton Tetrachlorkohlenstoff	57 77,3	56,95	7,4	Haywood
11	1	Äthylalkohol Wasser	78,3 100,0	78,17	4,0	Noyes ²⁾

Zur Entscheidung darüber, ob einem Flüssigkeitspaar eine Siedekurve ohne Maximum oder Minimum, oder eine mit diesen ausgezeichneten Punkten zukommt, hat Bancroft eine elegante Methode vorgeschlagen, nach der Ebersole³⁾ und Carveth⁴⁾ gearbeitet haben. Der Dampf der höher siedenden Flüssigkeit wird in die andere geleitet und das Ansteigen der Temperatur der Mischungen beobachtet. Die Konzentration der Komponente, deren Dämpfe sich in der Mischung kondensieren, wächst beständig. Steigt die Temperatur der so geheizten Flüssigkeit beständig, auch nachdem ihr Volumen erheblich zugenommen hat, so kommt dem Flüssigkeitspaare eine Siedepunktskurve ohne

¹⁾ Siehe weitere Mischungen von C_6H_6 mit Alkoholen: Sydney-Young, Journ. Chem. Soc. 81, 750, 1902.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 463, 1901; siehe auch Sydney-Young, Journ. Chem. Soc. 81, 735, 1902 und 83, 77, 1903.

³⁾ Journ. Phys. Chem. 5, 239, 1901.

⁴⁾ Ebenda 3, 197, 1899; 6, 237, 1902.

Maximum oder Minimum zu. Steigt zuerst die Temperatur, um später zu fallen, so liegt ein Maximum vor, und fällt sie zuerst, um späterhin zu steigen, so liegt ein Minimum auf der Siedekurve vor.

e) Lösungen in Wasser.

α) Salzlösungen. Da die Salze in der Regel einen außerordentlich viel höheren Siedepunkt haben als Wasser, so ist ihre Konzentration im Dampf aus einer Salzlösung verschwindend gering und ein Salzgehalt im Dampf ist in der Regel nicht nachweisbar. Die Grenzkurve, welche die Zusammensetzung der Dämpfe angibt, fällt also sowohl im px - als auch im tx -Diagramm mit der p - oder t -Achse im Punkte des reinen Wassers zusammen. Über die px -Kurven von Salzlösungen bei 100° hat der Verfasser¹⁾ und über die tx -Kurven hat *Th. Gerlach*²⁾ ein großes Beobachtungsmaterial zusammengebracht.

Man hat sich darüber gewundert, daß ein Thermometer im Dampf aus kochenden Salzlösungen in der Regel nur eine Temperatur wenig über dem Siedepunkt des Wassers zeigt, obwohl der Dampf aus einer Lösung kommt, in der das Thermometer eine sehr viel höhere Temperatur zeigt. Auch hat man bemerkt, daß der so gemessene Unterschied der Temperaturen im Dampf über den Lösungen zweier flüchtiger Stoffe lange nicht so groß ist wie bei Salzlösungen. *Roozeboom*³⁾ hat diese Frage in folgender Weise beantwortet. Die Siedelinie einer Reihe von flüssigen Mischungen sei CE (Fig. 54). Ihnen entströmen Dämpfe, deren Zusammensetzungen auf der Linie CF liegen. Der Dampf b wird sich bei einer Abkühlung um Δt spalten in die Flüssigkeit d und den Dampf f , und ihre Mengen werden sich verhalten wie $\frac{fe}{ed}$. Es entsteht also aus der Mengeneinheit des Dampfes eine erhebliche Menge Flüssigkeit, deren Kondensationswärme den abkühlenden Einfluß der Umgebung kompensieren kann. Wenn dagegen der Dampf weniger oder im Grenzfall keine merkliche Menge der schwerflüchtigen Komponente enthält, wird bei der Abkühlung um Δt die Menge der sich kondensierenden Flüssigkeit viel kleiner sein. Gibt die Linie $F'C$ die Dampflinie einer anderen Reihe von Flüssigkeitsgemischen mit der ersten Siede-

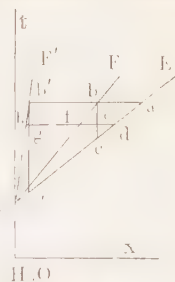


Fig. 54.

¹⁾ Mem. Acad. Pétersbourg **35**, 1—107, 1887.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. **24**, 106, 1885; s. auch *Landolt's* Tabellen.

³⁾ Die heterogenen Gleichgewichte **2**, 68, 1904.

linie CE wieder, so verhält sich die Menge der Flüssigkeit zur Menge des Dampfes wie $\frac{hg}{gd}$, wenn der Dampf wieder um Δt abgekühlt wird.

Die Menge der kondensierten Flüssigkeit ist jetzt sehr viel kleiner als im ersten Falle, und wenn ihre Kondensationswärme nicht hinreicht, um die Wärmeverluste des Dampfes an die Umgebung zu decken, so sinkt die Temperatur, im Grenzfalle auf den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, da dieses dann die Wände des Gefäßes und das Thermometer überzieht, die mit dem Dampfstrom in Berührung sind. Aus diesem Grunde wird die Temperatur des Thermometers im Dampfe um so tiefer unter die des Thermometers in der Flüssigkeit sinken, je weniger von der weniger flüchtigen Komponente in den Dampf übergeht.

β) Gaslösungen. Bei den Gaslösungen liegen die Verhältnisse umgekehrt wie bei den Lösungen nicht flüchtiger Stoffe. Bei den

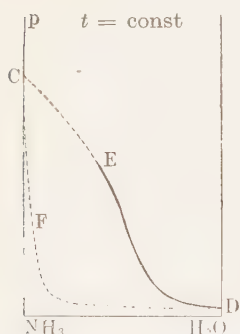


Fig. 55.

Gaslösungen verläuft auf der px -Ebene die Grenzkurve des Gasfeldes dicht an der Temperaturachse beim reinen Gase. Die Drucke über den Lösungen von NH_3 in Wasser sind von Roscoe und Ditmar¹⁾ für mehrere Temperaturen bestimmt worden. In Fig. 55 entspricht die voll ausgezogene Linie diesen Bestimmungen. Beim Durchperlen von Luft durch die NH_3 -Lösungen muß also diese von NH_3 vollständig befreit werden können. Wenn dagegen, wie bei den Lösungen von HCl , HBr oder HF ein Minimum auf den Grenzkurven ihrer Lösungen in Wasser auftritt, so wird beim Durchperlen von Luft durch sie, die

Lösung minimalen Druckes sich bilden; gleichgültig ob der x -Wert der ursprünglichen Lösung links oder rechts vom x -Wert der Lösung minimalen Druckes liegt. Bei einer Reihe anderer Gase wie: SO_2 , Cl_2 , H_2S , CO_2 , O_2 , N_2 und den Edelgasen besteht lückenlose Mischbarkeit mit Wasser nicht und bei tieferen Temperaturen bilden sich Gashydrate.

B. Die Gleichgewichte von Flüssigkeitsgemischen mit ihren Dämpfen bei kritischen Temperaturen.

1. Die pt -Kurven.

Die Dampfdruckkurve eines chemisch homogenen Stoffes auf der pt -Kurve endet in einem Punkt, dem kritischen Punkt k , weil bei den Koordinaten dieses Punktes p_k und t_k die spezifischen Volumen

¹⁾ Lieb. Ann. 112, 349, 1859.

von Dampf und Flüssigkeit einander gleich werden und damit auch alle anderen Eigenschaften. Die beiden Phasen werden also im Punkte k identisch.

Ein flüssiges Gemisch zweier Stoffe verdampft aber bei $p = \text{const.}$ nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem Temperaturintervall. Daher muß die Grenzkurve zwischen Dampf und Flüssigkeit einer Mischung aus zwei Ästen bestehen, von denen der eine den Beginn, der andere das Ende der Verdampfung in Abhängigkeit von p und t beschreibt.

Die Übersicht über den Verlauf der Zustandsänderungen bei $t = \text{const.}$ oder $p = \text{const.}$ erleichtert man sich, wenn man im Auge behält, daß der Punkt k als Vereinigungspunkt der Grenzkurven des Dampfes und der Flüssigkeit betrachtet werden kann.

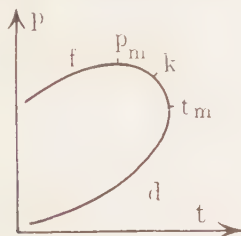


Fig. 56.

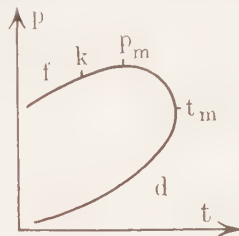


Fig. 57.

Da bei Mischungen, ebenso wie bei ihren Komponenten, ein kontinuierlicher Übergang von Flüssigkeit in Dampf möglich sein muß, so müssen sich die beiden Grenzkurven in dem Punkte k schließen, in dem die x -Werte beider Phasen einander gleich werden. Das Ende der Grenzkurve wird also einer Schlinge gleichen müssen. Dann wird sich auf dieser Kurve ein Punkt finden, der den maximalen Druck p_m des heterogenen Gebietes angibt, und ein Punkt der die maximale Temperatur t_m dieses Gebietes bezeichnet. Der Punkt k , in dem die Zusammensetzungen beider Phasen gleich werden, braucht mit keinem jener beiden ausgezeichneten Punkte zusammenzufallen. Er kann sowohl zwischen sie fallen als auch außerhalb des Teiles der Schlinge zwischen p_m und t_m liegen. Dementsprechend sind folgende drei Fälle möglich.

1. Liegt der Punkt k zwischen den Punkten p_m und t_m (Fig. 56), so wird bei isothermer Drucksteigerung der Dampf fast zweimal durchschnitten, wenn die betreffende Temperatur zwischen die Punkte k und t_m fällt. Dementsprechend scheidet der Dampf zuerst Flüssigkeit ab und ihre Menge nimmt mit wachsendem Druck zuerst zu, dann aber ab und verschwindet beim zweiten Überschreiten der Dampfeschlinge. Bei isobarer Temperatursteigerung würde, wenn der betreffende Druck

zwischen die beiden Punkte p_m und k fällt, zuerst aus der Flüssigkeit sich Dampf bilden, seine Menge würde zuerst wachsen, dann abnehmen und schließlich würde der Dampf verschwinden.

2. Liegt der Punkt k außerhalb p_m und t_m auf dem oberen Ast der Schlinge (Fig. 57), so wird sowohl bei isothermer Drucksteigerung als auch bei isobarer Temperatursteigerung, wenn der Druck zwischen die Punkte k und p_m oder die Temperatur zwischen die Punkte k und t_m fällt, aus dem Dampf zuerst Flüssigkeit entstehen und dann wieder verschwinden.

3. Liegt der Punkt k außerhalb p_m und t_m auf dem unteren Ast der Schlinge (Fig. 58), so entsteht sowohl bei isothermer Drucksteigerung als auch bei isobarer Temperatursteigerung, wenn der Druck zwischen die Punkte k und p_m oder die Temperatur zwischen die Punkte k und t_m fällt, aus der Flüssigkeit Dampf, dessen Menge zuerst zunimmt und dann abnimmt.

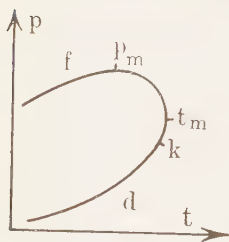


Fig. 58.

Man ist daran gewöhnt, bei Drucksteigerung den Dampf verschwinden zu sehen, und bei Temperatursteigerung die Flüssigkeit.

Hier aber treten, wenn auch in eng begrenzten Temperatur- und Druckintervallen, ganz abnorme Erscheinungen auf, die man passend als retrograde Kondensation und Verdampfung bezeichnet hat. Es war *J. P. Kuenen*¹⁾, der in jugendlichen Jahren die merkwürdige Erscheinung der retrograden Kondensation von Dämpfen entdeckte und studierte. *van der Waals* hat dann diese Erscheinungen aus der Zustandsgleichung binärer Mischungen abgeleitet²⁾.

2. Das $v\alpha$ -Diagramm.

Die Grenzkurven auf der pt -Ebene geben keine Vorstellung über die Änderung in der Zusammensetzung der beiden Phasen und die Änderung ihrer Mengen bei Änderung von p und t . In dem $v\alpha$ -Diagramm können aber diese Änderungen direkt abgelesen werden.

Trägt man die spezifischen Volumen einer flüssigen Mischung und des Dampfes, mit dem sie im Gleichgewicht ist, in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung auf die $v\alpha$ -Ebene, und verbindet Punkte des Dampfes mit denen der dazu gehörigen Flüssigkeit durch je eine Gerade (Konode) (Fig. 59), so kann man in diesem Diagramm die

¹⁾ Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen. Leipzig 1906.

²⁾ Kontinuität II, 53, 1900.

die Vorgänge bei isothermen Druck- oder Volumenänderungen von einer anderen Seite her betrachten. Da der Dampf reicher an den flüchtigeren Komponenten ist als die Flüssigkeit, so werden die Konoden, welche die Zustandspunkte der Flüssigkeit und des mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Dampfes verbinden, nicht senkrecht zur x -Achse verlaufen, sondern gegen sie geneigt sein. Von der x -Achse aus betrachtet, neigen sich die Konoden zur Ecke der flüchtigeren Komponente A . Infolge dieser Lage der Konoden wird der kritische Punkt K , in dem die Konode zu einem Punkte zusammenschrumpft, nicht mit dem Punkte x_m , in dem die v - x -Kurve rückläufig wird, zusammenfallen, sondern, wenn auf den p - x -Kurven keine Maxima oder Minima auftreten, bei einem Volumen liegen, das kleiner ist als das des Punktes x_m . In diesem Punkte K vereinigen sich der Dampfast und der Flüssigkeitsast der v - x -Kurve.

Bei x -Werten, die rechts von x_k liegen, vollzieht sich die Kondensation des Dampfes bei Volumenverkleinerung in normaler Weise. Die Menge der Flüssigkeit wächst, bis schließlich aller Dampf in Flüssigkeit verwandelt ist. Die Mengen von Flüssigkeit und Dampf können für jedes Volumen des heterogenen Systems auf der betreffenden Konode abgelesen werden.

Denn die Senkrechte $x_1 d_1$ teilt alle Konoden, die sie durchschneidet, in zwei Teile, deren Längen sich umgekehrt verhalten wie die Massen der Phasen ihrer Endpunkte (Hebelbeziehung).

Liegt die Zusammensetzung des Dampfes zwischen den Werten x_m und x_k , so schneidet die Senkrechte $d_2 x_2$, auf der sich das Volumen des Dampfes x_2 bei seiner Verkleinerung ändert, den Dampfast der v - x -Kurve zweimal. Zuerst kondensiert sich Flüssigkeit, deren Menge zunimmt, dann aber abnimmt, bis sie vollständig verschwunden ist, und alles sich wieder in Dampf verwandelt hat. Diese Erscheinung, die retrograde Kondensation, kann in ihrem quantitativen Verlauf auf den von der Senkrechten $d_2 x_2$ durchschnittenen Konoden verfolgt werden.

3. Die Beobachtungen von J. P. Kuenen¹⁾.

Bei isothermer Volumenverkleinerung eines Gasgemisches, dessen Zusammensetzung zwischen die Punkte x_k und x_m fällt, kann die Er-

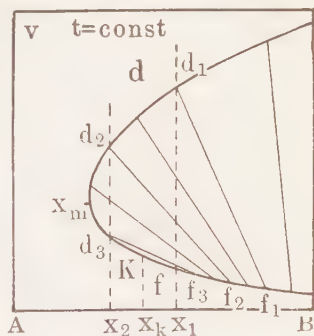


Fig. 59.

¹⁾ Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen (Leipzig 1906), S. 62.

scheinung der retrograden Kondensation nur dann beobachtet werden, wenn man durch Umrühren des Gemisches dafür Sorge trägt, daß die Konzentrationen von Flüssigkeit und Dampf wirklich den Gleichgewichtsbedingungen, gegeben durch die herrschenden Werte von p und t , entsprechen. Durch Diffusion allein stellen sich die richtigen x -Werte in beiden Phasen zu langsam ein. Daher brachte *Kuenen* in das Glasrohr eines *Cailletet*-Apparates, in dem sich das Gasgemisch befand, ein Stück Eisendraht, das im Glasrohr durch Bewegung einer das Glasrohr umgebenden stromdurchflossenen Spule auf und ab bewegt werden konnte. In Fig. 61 ist dieses Rührerchen durch einige Striche angedeutet. Fig. 60 gibt die Erscheinungen ohne Anwendung des Rührers wieder. Verkleinert man das Volumen des Gasgemisches bei $t = \text{const.}$, so ist die Kondensation scharf zu beobachten, aber bei



Fig. 60.

stärkerer Volumenverkleinerung (Fig. 60) wird der Flüssigkeitsmeniskus unscharf, und verschwindet schließlich ohne sich gegen die Oberfläche des Quecksilbers zu senken. Diese Erscheinung wird im ganzen in Betracht kommenden Temperaturintervall beobachtet. Mischt man aber den Dampf und die Flüssigkeit mit dem elektromagnetischen Rührerchen durch, so beobachtet man bei derselben Mischung und derselben Temperatur bei Volumenverkleinerung zuerst die Zunahme, dann

die Abnahme und das Verschwinden der Flüssigkeit. Der Meniskus der Flüssigkeit bleibt hierbei scharf, weil der x -Wert des Gemisches von dem Werte x_k verschieden ist. Durch isotherme Volumenverkleinerung eines Gemisches: 0,41 g CH_3Cl + 0,59 g CO_2 bei 105° , gelang es *Kuenen*, zuerst die Erscheinung der retrograden Kondensation zu beobachten. Dabei ergab sich, daß die Menge der Flüssigkeit für gleiche Volumenverkleinerungen zuerst langsamer zunimmt als sie späterhin abnimmt.

4. Das p - v -Diagramm.

Die Änderung von p und v für eine Mischung von 0,3324 g SO_2 und 0,6676 g CO_2 gibt Fig. 62 von *F. Caubet*¹⁾ für mehrere Temperaturen wieder. Die Isothermen der Mischung im heterogenen Gebiet verlaufen nicht parallel der v -Achse wie im Einstoffsystem (s. Fig. 6, S. 12), sondern bei Verkleinerung des Volumens wächst der Druck stark an. Diese Isothermen schneiden die der beiden homogenen Gebiete unter

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 298, 1902.

ziemlich spitzen Winkeln. Durch diese Schnittpunkte geht die Grenzkurve des heterogenen Gebietes. Der kritische Punkt, in dem die Zusammensetzungen beider Phasen gleich werden und diese damit identisch, liegt nicht wie auf der Grenzkurve eines reinen Stoffes in deren Scheitelpunkt, sondern im Schnittpunkte der kritischen Isotherme, der vierten von links, mit der Grenzkurve. Auf den Isothermen zwischen der kritischen und der Isotherme, welche die Grenzkurve noch berührt, tritt die retrograde Kondensation ein. Die Mengen der Flüssigkeit und des Dampfes können hier angenähert geschätzt werden. Die Grenzkurve ist als aus zwei Ästen bestehend aufzufassen. Der der Flüssigkeit und der des Dampfes vereinigen sich im kritischen Punkte. Auf der kritischen Isotherme sind im heterogenen Gebiet die Zusammensetzungen von Dampf und Flüssigkeit im allgemeinen verschieden, erst im kritischen Punkt werden sie einander gleich.

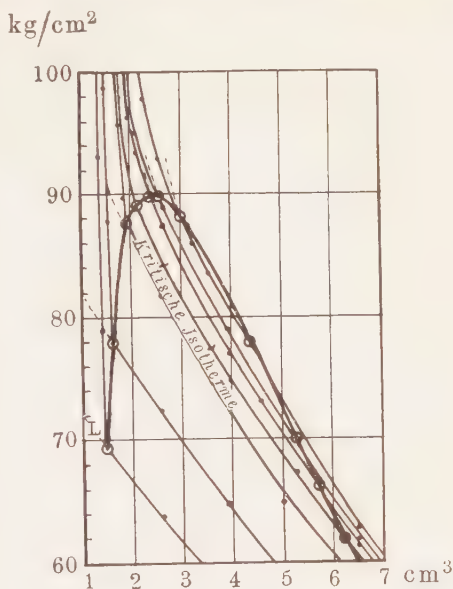


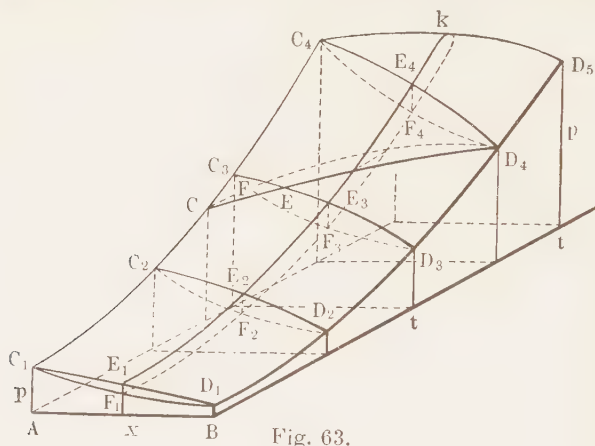
Fig. 62.

5. Das ptx -Modell.

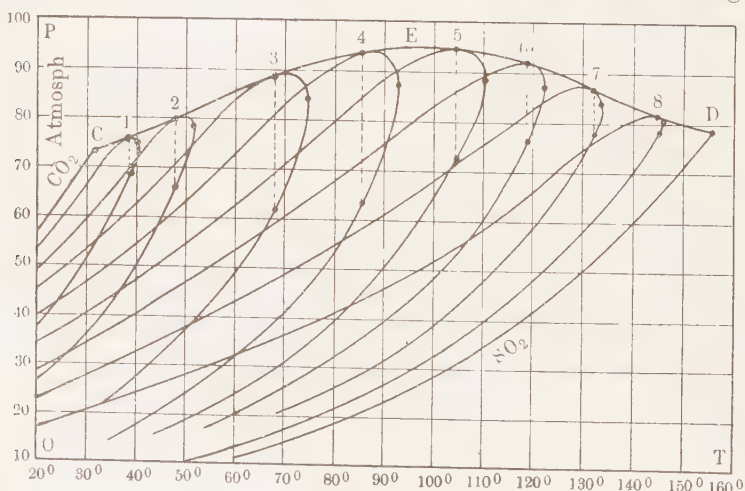
In Fig. 63 sind die Kurven C_1C_4 und D_1D_5 die beiden Dampfdruckkurven der Komponenten A und B . In diesen Kurven schneiden sich die zwei Blätter einer Fläche. Die Schnittlinien der Ebenen parallel der pt -Ebene durch diese zweiblättrige Fläche enden im Gebiet zwischen den kritischen Punkten der Komponenten in einer Schlinge. Zwischen den beiden Blättern liegt der Raum heterogenen Gleichgewichtes, unterhalb des unteren Blattes der Raum ungesättigter Dämpfe und oberhalb des oberen Blattes der homogener Flüssigkeitsgemische.

Ebenen parallel der px -Ebene schneiden die beiden Blätter in zwei px -Kurven, und Ebenen parallel der tx -Ebene in je zwei tx -Kurven. Das Kurvenpaar CD_4 für einen konstanten Druck ist in Fig. 63 gezeichnet, und von den pt -Kurven ist auch eine für einen mittleren x -Wert angegeben, $E_1E_4kF_4F_1$. Durch die ausgezeichneten

Punkte der Schlingen, die Punkte k , p_m und t_m können je drei Raumkurven gelegt werden. Von diesen gibt die durch die kritischen Punkte k gelegte an, bei welchen p - und t -Werten für jede Mischung die Zusammensetzungen von Dampf und Flüssigkeit einander gleich werden.



Projiziert man die pt -Kurven auf die pt -Ebene, so erhält man durch diese Darstellung eine Vorstellung vom ptx -Modell. In Fig. 64 sind für acht Mischungen von CO_2 und SO_2 die von *Caubet* bestimmten pt -Kurven dargestellt. Die Daten für dieses Diagramm sind experimentell am leichtesten zu beschaffen, da für jede Mischung bei einer Reihe unveränderlicher Temperaturen die Drucke des Beginns



und des Endes der Kondensation unter Verwendung eines elektromagnetischen Rührers zu bestimmen sind. In Fig. 64 sind die kritischen Punkte k der acht Mischungen mit Ziffern bezeichnet. Parallele zur p -Achse durch die kritischen Punkte schneiden die Dampfäste in den Punkten des Beginns der Kondensation. Diese beginnt mit der Ausscheidung einer Flüssigkeit, deren Zusammensetzung von der des Dampfes sehr verschieden ist, aber bei weiterer Drucksteigerung wird der Unterschied immer geringer und verschwindet bei einem Druck, bei dem auch der Dampf verschwindet. Die durch die k -Punkte gehende Kurve hat man die kritische genannt; sie hat in diesem Falle ein Maximum bei E . Auf dem ansteigenden Ast der kritischen Kurve liegen die Punkte k bei Temperaturen, die kleiner sind als die der Punkte p_m , auf dem abfallenden Ast dieser Kurve liegen sie bei höheren Temperaturen und im Punkte E fällt der Punkt k mit dem Punkte p_m zusammen. Das pt -Diagramm der Mischungen von CO_2 und CH_3Cl ist dem der Mischungen von CO_2 und SO_2 ganz ähnlich. Die Kurve CED (Fig. 64) ist für die Mischungen von CO_2 und C_2H_2 eine stetig fallende, für die von CO_2 und H_2 hat sie ein sehr ausgeprägtes Maximum.

6. Maxima oder Minima auf den px -Kurven.

Wenn auf den px -Kurven der Mischungen ein Maximum oder Minimum auftritt, so haben der Dampf und die Flüssigkeit bei den x -Werten dieser Punkte dieselbe Zusammensetzung und in diesen ausgezeichneten Punkten verdampft die Flüssigkeit ohne Änderung ihrer Zusammensetzung bei derselben Temperatur. Infolgedessen müssen sich in diesem pt -Punkte die beiden Äste der pt -Kurven berühren (Fig. 65). Das Maximum oder Minimum auf der px -Kurve kann sich mit wechselnder Temperatur verschieben und schließlich mit der Dampfdruckkurve der einen Komponente zusammenfallen.

Bei den Mischungen von N_2O und C_2H_6 , C_2H_2 und C_2H_6 , CO_2 und C_2H_6 sowie HCl und C_2H_6 ist diese Verschiebung aber nicht erheblich. Fig. 66 gibt die pt -Kurven für Mischungen von N_2O und C_2H_6 nach Kuenen¹⁾. Die kritische Kurve wird in diesem Falle rückläufig. Für die Mischung, deren kritischer Punkt im Punkte A liegt,



Fig. 65.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 667, 1897.

fallen die Punkte k und t_m zusammen. Für die Mischung, deren k -Punkt in B fällt, liegt das Maximum auf der px -Kurve bei den p - und t -Werten des Punktes B , daher fallen hier alle drei Punkte k , p_m und t_m zusammen

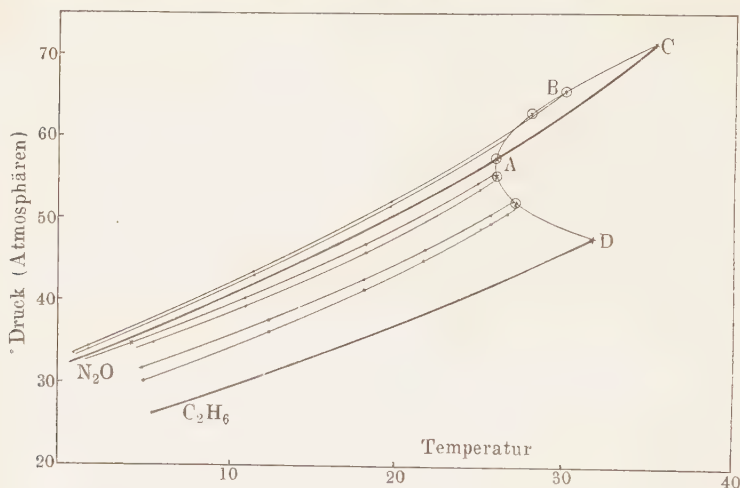


Fig. 66.

wie bei einem chemisch-homogenen Stoff. Ein Beispiel für den Fall eines Minimums auf der px -Kurve scheint bisher nicht vollständig ausgearbeitet zu sein, obwohl Ansätze hierzu vorliegen.

7. Die px - und tx -Kurven, welche die kritische Kurve berühren.

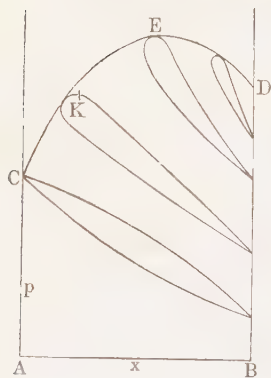


Fig. 67.

Wenn für eine hinreichende Zahl von Mischungen die pt -Kurven bestimmt sind, so kann man ihnen für die den Mischungen entsprechenden x -Werte die p -Werte für $t = \text{const.}$ oder die t -Werte für $p = \text{const.}$ entnehmen, sie auf die px - oder tx -Ebene übertragen und die px - oder tx -Kurven ausziehen. Aus dem Diagramm Fig. 64 würde etwa das px -Diagramm Fig. 67 entstehen. Man sieht, daß hier auch die umhüllende Kurve CED ein Maximum hat. In diesem Punkte haben beide Phasen dieselbe Zusammensetzung, weil der Punkt E sowohl ein kritischer ist, als auch im Maximum einer px -Kurve liegt. Die nicht gezeichnete kritische Kurve berührt in diesem Punkte die Kurve CED . Zwischen C und E sowie D und E verläuft sie unterhalb derselben.

C. Die Gleichgewichte von Kristallen mit flüssigen und dampfförmigen binären Mischungen.

Wenn sich aus binären Mischungen nicht Kristalle abscheiden würden, so würde die zweiblättrige Fläche die Gleichgewichte zwischen den beiden isotropen Zuständen, Dampf einerseits und Flüssigkeit oder Glas andererseits von der kritischen Kurve bis zu beliebig tiefen Temperaturen beschreiben. Da aber die Stoffe bei tieferen Temperaturen in anisotropen Zuständen stabiler sind als in isotropen, so werden die Gleichgewichte der zweiblättrigen Fläche in diesem Gebiete nicht stabilen Zuständen entsprechen und häufig nicht verwirklicht werden können.

Um zu einer Übersicht der durch das Auftreten anisotroper Zustände sich bildenden Zustandsräume zu gelangen, sind zuerst die Gleichgewichte von zwei kristallisierten Komponenten mit ihren flüssigen und dampfförmigen Mischungen zu behandeln und dann die Grenzflächen der verschiedenen Zustandsräume anzugeben.

1. Die Reifkurven.

Wenn sich die Kristalle der reinen Komponenten aus den Mischungen ihrer Dämpfe ausscheiden, also die Bildung von Mischkristallen nicht eintritt, so wird der Druck über dem Gemenge der Kristalle beider Komponenten gleich sein der Summe ihrer Dampfdrucke, und das Verhältnis der Molenbrüche beider Komponenten im Dampfe wird gleich sein dem Verhältnis der beiden Dampfdrucke. Diesen Sätzen entspricht in Fig. 68 die Lage des Punktes F , da $fF = AJ_3 + BK_3$ ist und $fB : fA = AJ_3 : BK_3$. Der Dampf F ist für die Temperatur t gesättigt an A und B . Links vom Punkte F bis zum Punkte J_3 , dem Sättigungspunkte des Dampfes an A -Kristallen, wird eine Sättigungskurve oder Reifkurve verlaufen, auf der eine Reihe von Dämpfen nur an A -Kristallen gesättigt ist, und vom Punkte F bis zum Punkte K_3 wird die analoge Reifkurve der B -Kristalle verlaufen. Zu den Molenbrüchen des Dampfes x von B werden auf der Kurve FJ_3 Drucke gehören, die gleich sind $\frac{AJ_3}{1-x}$, und zu den Molenbrüchen von B des Dampfes auf der Kurve FK_3 werden Drucke gehören, die gleich

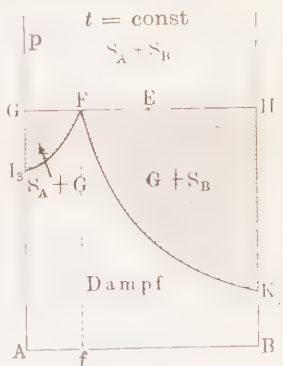


Fig. 68.

sind $\frac{BK_3}{x}$. Da im Punkte F die beiden Kurven FJ_3 und FK_3 sich schneiden, so folgt $\frac{AJ_3}{1-x} = \frac{BK_3}{x}$ oder für den x -Wert von F die obige Proportion.

Dieses px -Diagramm gibt also an, bei welchen Drucken bei isothermer Drucksteigerung sich Kristalle von A oder B aus den verschiedenen Dampfgemischen abscheiden, wenn Verzögerungen der Kristallbildung abgewartet werden. Die Bildung von Kristallen erfolgt in Form von Reif. Außerdem ist dem Diagramm zu entnehmen, bis zu welchem Molenbruch x von B sich A -Kristalle und von welchem x -Wert an sich B -Kristalle aus den Dampfgemischen ausscheiden.

Für eine höhere Temperatur gilt ein analoges px -Diagramm, in dem aber die Drucke von A und B und der des Punktes F größer sind und der Punkt F auch gegen die p -Achse verschoben ist. Schließlich wird die Temperatur erreicht, bei der die flüssige an A - und B -Kristallen gesättigte Mischung bestehen kann, die eutektische Temperatur. Hier sind bei p_e und t_e vier Phasen miteinander im Gleichgewicht, die Flüssigkeit E , der Dampf F und die Kristalle von A und B . In der Abbildung des räumlichen Modelles Fig. 71 ist der px -Schnitt durch den Punkt E bei der eutektischen Temperatur zu erkennen. Die Buchstaben des px -Diagrammes (Fig. 68) entsprechen diesem Schnitt der Fig. 71. Außerdem sind in Fig. 71 noch zwei px -Schnitte durch das Raummodell bei zwei Temperaturen unterhalb der des Punktes E gelegt. Die Raumkurve FL geht durch die Zustandspunkte der Dämpfe, die mit je zwei Kristallarten, A und B , gesättigt sind.

2. Die px -Diagramme bei Temperaturen oberhalb der eutektischen.

Wächst die Temperatur über die eutektische, so werden in der Nähe der eutektischen Konzentration eine Reihe von Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung existenzfähig, die mit ihren Dämpfen innerhalb eines gewissen Druckintervalls sich im Gleichgewicht befinden. Daher muß sich zwischen die Punkte F und E der Fig. 68 ein Zustandsfeld, Dampf – Flüssigkeit, schieben, welches das Feld der beiden Kristallarten A und B teilt. Die Punkte E und F (Fig. 68) werden also zu den Kurven F_2F_2 und E_2E_2 auseinander gezogen (Fig. 69). Aus diesem Diagramm können die Vorgänge bei isothermen Druckänderungen leicht abgelesen werden.

1. Ein Dampf von der Zusammensetzung x_1 scheidet bei Steigerung des Druckes zuerst A -Kristalle ab. Hat der Dampf die Zusammensetzung F_2 erreicht, so bildet sich auch die Flüssigkeit E_2 . Bei weiterer

Volumenverkleinerung aber bei unverändertem Druck verschwindet der Dampf vollständig, indem er sich in A -Kristalle und die Flüssigkeit E_2 spaltet.

2. Hat der Dampf die Zusammensetzung x_2 , so scheidet sich bei Druckerhöhung zuerst eine Flüssigkeit ab, die sich schließlich in die Flüssigkeit E_2 verwandelt; dann hat der Dampf die Zusammensetzung F_2 angenommen, und bei weiterer Volumenverkleinerung und unverändertem Druck spaltet sich der Dampf F_2 vollständig in A -Kristalle und die Flüssigkeit E_2 .

3. Wenn es sich um den Dampf x_3 handelt, so scheidet dieser zuerst B -Kristalle ab, und nachdem er dadurch zum Dampf F'_2 geworden ist, bildet sich aus den B -Kristallen und dem Dampf bei unverändertem

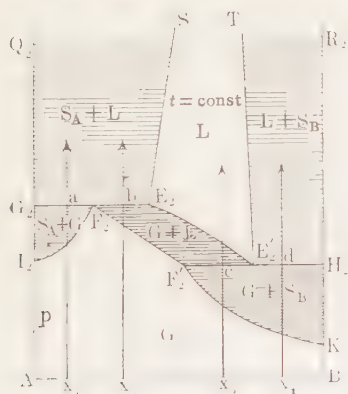


Fig. 69.

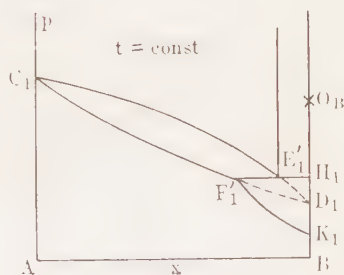


Fig. 70.

Druck die Flüssigkeit E' , doch bleibt noch Dampf übrig, der sich bei weiter steigendem Druck vollständig zu einer Flüssigkeit x_3 kondensiert.

4. Aus dem Dampf x_1 scheiden sich zuerst B -Kristalle ab, dann die Flüssigkeit E'_2 , in diese verwandelt sich bei unverändertem Druck bei weiterer Volumenverkleinerung die ganze Dampfmenge, indem sie mit einem Teil der B -Kristalle die Flüssigkeit E'_2 bildet.

Auch die Mengen der einzelnen Phasen, die in jedem xp -Punkt miteinander im Gleichgewicht sich befinden, und die Reaktionen bei unverändertem p können nach der Hebelbeziehung auf Grund des Diagrammes beurteilt werden.

Mit wachsender Temperatur verlängern sich die Grenzkurven $E_2E'_2$ und $F_2F'_2$ des Zustandsfeldes: Dampf-Flüssigkeit, bis beim Schmelzpunkte von A das Zustandsfeld der A -Kristalle mit den dampfförmigen Mischungen verschwindet. In Fig. 70 ist ein px -Schnitt durch die Raumfigur der Fig. 71 beim Schmelzpunkt von A dargestellt. Über-

schreitet schließlich die Temperatur die des Schmelzpunktes von *B*, so verschwindet auch das Zustandsfeld der *B*-Kristalle mit dampfförmigen Mischungen.

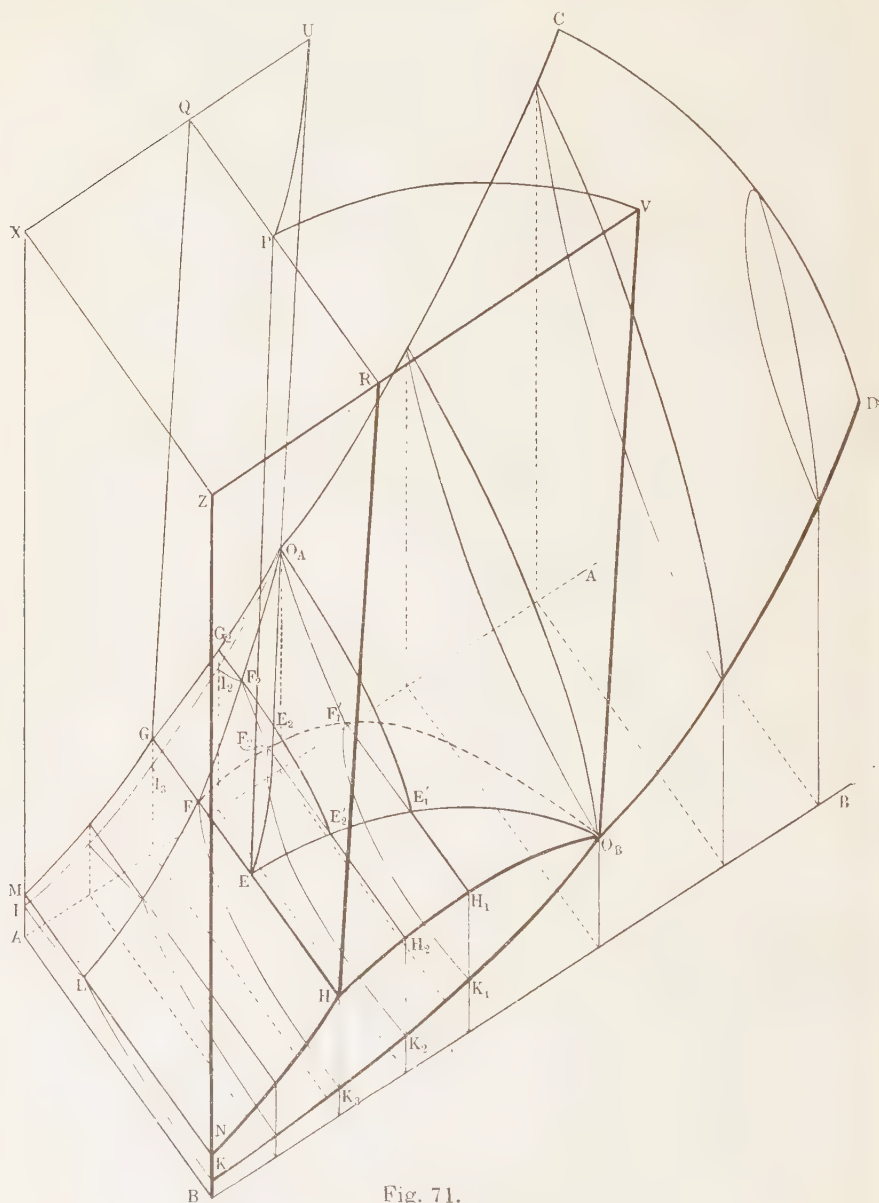


Fig. 71.

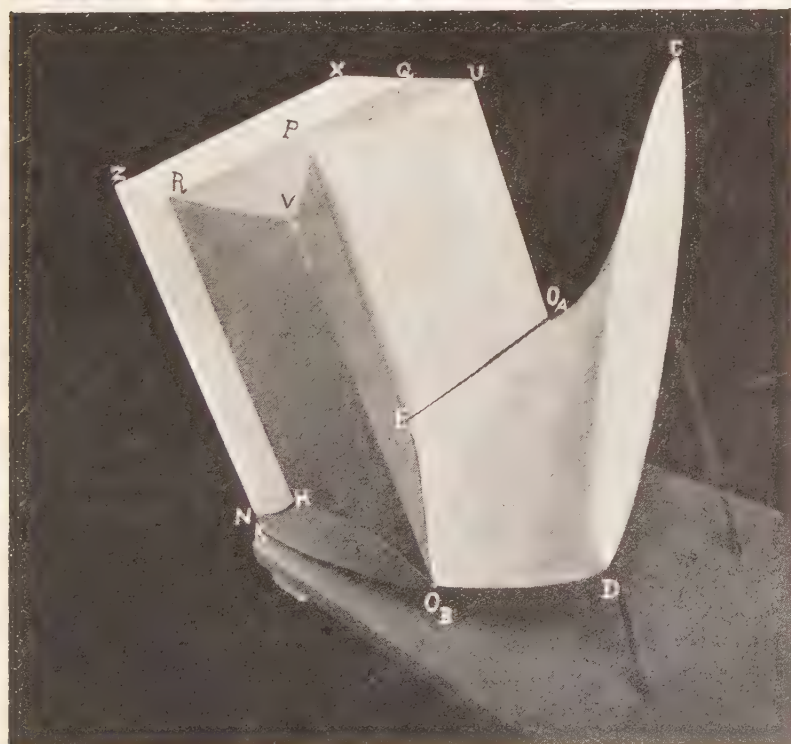
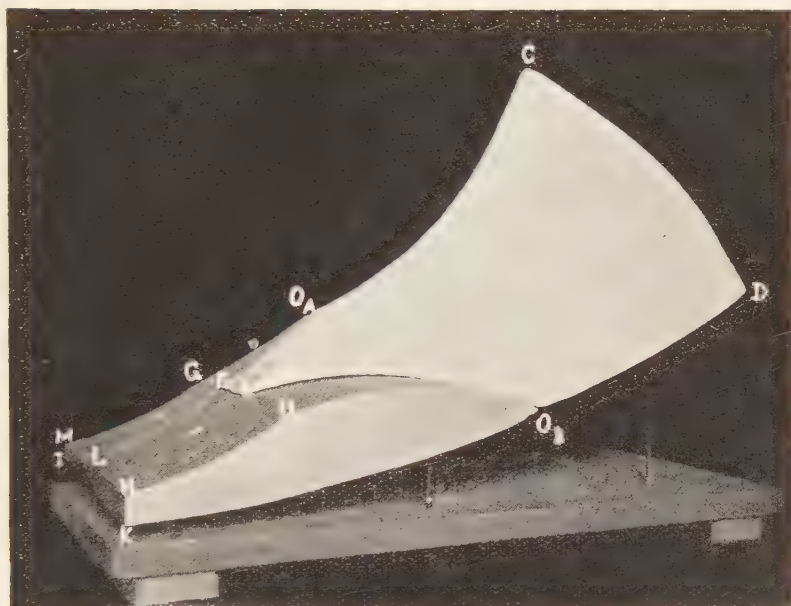


Fig. 72.

3. Übersicht des ptx -Modells binärer Mischungen nach Roozeboom.

Die Gerade $GFEH$ (Fig. 71 und 72), die parallel zur x -Achse bei dem pt -Punkte des eutektischen Punktes E verläuft, ist für das ptx -Modell Roozebooms von besonderer Bedeutung. Sie beschreibt das eutektische Gleichgewicht der A - und B -Kristalle mit der Flüssigkeit E und dem Dampf F . Nur in diesem pt -Punkt kann dieses Gleichgewicht, an dem sich vier Phasen beteiligen, bestehen, es wird daher auch nonvariant genannt. Mit dieser Geraden hängen die sechs Zustandsräume, in denen je zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht sind, zusammen, indem je eine ihrer Kanten mit der Geraden $GFEH$ zusammenfällt. Nur der Einphasenraum hat eine andere Beziehung zu der Geraden $GFEH$.

In Fig. 72 sind die Zustandsräume: Flüssigkeit und Dampf, A -Kristalle und Dampf sowie B -Kristalle und Dampf dargestellt; in Fig. 72, findet man außerdem noch die Zustandsräume: A -Kristalle und Flüssigkeit, B -Kristalle und Flüssigkeit sowie A - und B -Kristalle. Fällt der Zustandspunkt der Mischung in einen von diesen Räumen, so spaltet sie sich in zwei Phasen, deren Zusammensetzungen dargestellt werden durch die Schnittpunkte einer Parallelen zur x -Achse mit den Begrenzungsflächen oder Begrenzungsebenen der sechs Zustandsräume.

Die Zahl der überhaupt auftretenden Phasen ist 4. Da jede derselben mit jeder anderen zusammen auftreten kann, so gibt es sechs Zweiphasenräume und einen Einphasenraum, der die sechs Zweiphasenräume umschließt. Die Zweiphasenräume der A - und B -Kristalle mit Flüssigkeit und der A - und B -Kristalle sind nur zu einem kleinen Teil dargestellt, die Ebene $ZVUX$ ist willkürlich gelegt. Die Schmelzkurven der beiden Komponenten und die eutektische Kurve PE steigen mit der Temperatur sehr schnell zu hohen Drucken an, erreichen dann bei sehr hohen Drucken (100000 kg/qcm) je ein Maximum, um dann zu fallen und schließlich senkrecht zur p -Achse im absoluten Nullpunkte der Temperatur die p -Achse zu treffen. Die sich hieraus ergebenden außerordentlich großen Raumbilde sind hier nicht zur Darstellung gekommen, da der Schnitt $ZVUX$ bei einem Drucke gelegt ist, der den kritischen Drucken entspricht.

In der folgenden Tabelle sind die Flächen aufgezählt, welche die sechs Zweiphasenräume begrenzen, sie sind nach ihrer Form geordnet.

Wird eine homogene Mischung von A und B durch Änderung von p und t in einen der Zweiphasenräume gebracht, so spaltet sie sich in zwei Phasen, deren Zusammensetzungen den x -Werten der Punkte entsprechen, in denen die Parallele zur x -Achse durch den Zustandspunkt der Mischung zwei Grenzflächen des Zweiphasenraumes schneidet. Die drei Variablen p , t und x eines solchen Systems können nicht be-

liebig geändert werden, sondern müssen sich in der Weise ändern, daß die beiden Zustandspunkte der beiden Phasen sich auf den beiden Grenzflächen des Zweiphasenraumes bewegen. Diesen Bewegungen entsprechen zwei Freiheitsgrade, weil auf einer Fläche für je zwei bestimmte Werte zweier Variablen auch der Wert der dritten bestimmt ist.

	Ebenen	Zylinderflächen	Flächen
1. Dampf u. Flüssigkeit . .	—	EFO_A EFO_B	$FO_A C D O_B F$ unteres Blatt $EO_A C D O_B E$ oberes Blatt
2. Dampf u. <i>A</i> -Kristalle . .	$JO_A G M$	$MGFL$ u. $GO_A F$	$JJ_2 O_A FL$
3. Dampf u. <i>B</i> -Kristalle . .	$KO_B H N$	$NHFL$ u. $HO_B F$	$KK_2 O_B F_2 F$
4. Flüssigkeit u. <i>A</i> -Kristalle	$GO_A U Q$	$GO_A E$	$EO_A U P$
5. Flüssigkeit u. <i>B</i> -Kristalle	$HO_B V R$	$HO_B E$	$EO_B V P$
6. <i>A</i> - und <i>B</i> -Kristalle . . .	$MGQX$ u. $NHRZ$	$MGHN$ u. $GHRQ$	—

Die Grenzflächen der Zustandsräume zweier Phasen schneiden sich in Raumkurven. Da diesen Zustandsräumen zwei Phasen gemeinsam sind, so sind auf den Raumkurven je drei Phasen miteinander im Gleichgewicht. Die Dreiphasengleichgewichte haben einen Freiheitsgrad, da die drei Variablen p , t und x sich auf einer bestimmten Raumkurve ändern. Die Zahl der Dreiphasenkurven ist sechs. Je drei und drei treffen in die Punkte F und E der Geraden, welche das Vierphasengleichgewicht darstellt. Die einzelnen Dreiphasenkurven sind für die möglichen Kombinationen der vier Phasen folgende:

1. *A*-Kristalle, Flüssigkeit und Dampf, $O_A E$ und $O_A F$.
2. *B*-Kristalle, Flüssigkeit und Dampf, $O_B E$ und $O_B F$.
3. *A*-Kristalle, *B*-Kristalle und Dampf, FL .
4. *A*-Kristalle, *B*-Kristalle und Flüssigkeit, EP .

Die beiden Dreiphasenkurven $O_A E$ und $O_A F$ verlaufen in derselben Zylinderfläche, und dasselbe gilt für die beiden Dreiphasenkurven $O_B E$ und $O_B F$. Daher fallen sie bei ihrer Projektion auf die pt -Ebene zusammen (Fig. 73). Infolgedessen bleiben nur vier pt -Linien übrig, die sich im Quadrupelpunkte EF schneiden. Mit den Zweiphasenlinien der beiden Einstoffsysteme, die sich in den beiden Tripelpunkten O_A und O_B schneiden, hängt der Quadrupelpunkt durch die Dampfdruckkurven der an *A*- oder *B*-Kristallen gesättigten Lösungen, den Kurven $O_A E$ und $O_B E$, zusammen. In der pt -Projektion fallen einige Dreiphasenkurven aufeinander, und die Zweiphasenräume, die sich hier zum Teil überdecken würden, sind nicht zu erkennen. Außerdem treten Schnittpunkte von Dreiphasenkurven auf, die sich im Raume nicht schneiden, und denen keine Phase gemeinsam ist, wie bei den Dreiphasenlinien,

die sich im Quadrupelpunkte schneiden. Es schneiden sich die Kurven JO_A und FO_B sowie $O_A C$ und $O_B V$.

Die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen der B -Kristalle $EE'E' O_B$ (Fig. 71) hat eine auffallende Form, die an ihrer Projektion auf die pt -Ebene $HH_2 H_1 O_B$ deutlich zu erkennen ist. Sie hat ein

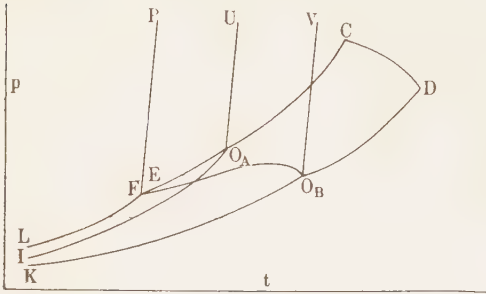


Fig. 73.

Maximum etwa bei H_1 , das in folgender Weise zustande kommt. Da der Dampfdruck von flüssigem A bei derselben Temperatur größer ist als der von flüssigem B , so wird ein Zusatz von A zu B den Dampfdruck vergrößern. Andererseits wird durch den Zusatz von A die Gleichgewichtstemperatur der

flüssigen Mischungen mit B -Kristallen erniedrigt und damit auch der Dampfdruck. Überwiegt bei den ersten Zusätzen von A der den Dampfdruck erhöhende Einfluß den ihn erniedrigenden, so wird der Dampfdruck der an B -Kristallen gesättigten Lösungen zuerst wachsen und dann abnehmen.

4. Das vx -Diagramm.

Trägt man bei einer Temperatur unterhalb der eutektischen auf die vx -Ebene (Fig. 74) die spezifischen Volumene AG und BH der beiden Kristallarten A und B , die des Dampfes von A - und B -Kristallen

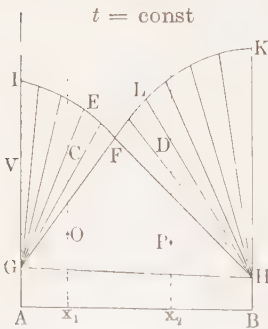


Fig. 74.

AJ und BK und das ihrer Dampfmenge F , mit der beide im Gleichgewicht sind, so teilen drei Gerade und zwei Kurven die vx -Ebene in fünf Zustandsfelder. In den Zustandsfeldern JFG und KFH sind Dämpfe mit A - oder B -Kristallen im Gleichgewicht, und die Knoten aus den Punkten G und H verbinden diese mit den Punkten der Dampfcurven JF und KF , welche die x -Werte und Volumene der Dämpfe angeben, die mit den A - oder B -Kristallen im Gleichgewicht sind. Es wird also bei Volumenänderung eines Gemenges von A -Kristallen und B -haltigen Dämpfen

der x -Wert der Dämpfe geändert. Fällt der vx -Wert der Mischung in das Feld $GFIH$, so spaltet sie sich in die drei Phasen: A - und B -Kristalle

und den Dampf F . Wird das Volumen des Dreiphasensystems hinreichend verkleinert, so gelangt es nach Kondensation der letzten Reste des Dampfes F in das Feld $GHBA$ der beiden Kristallarten.

Bei einer Temperatur oberhalb des eutektischen Punktes E wird im Dreieck FGH noch ein Flüssigkeitsfeld $EE'P$ (Fig. 75) auftreten, und da die Flüssigkeiten auf der Dreiphasenkurve zwischen den Temperaturen der Punkte E und O_A oder E und O_B sowohl mit A - und B -Kristallen als auch mit einer Reihe von Dampf-

gemischen im Gleichgewicht sind, so wird sich zwischen die beiden Dampfkurven der A - und B -Kristalle noch ein Stück schieben, das die xv -Werte der Dämpfe angibt, die mit den Flüssigkeiten der Kurve EE' im Gleichgewicht sind. Die Zahl der Zustandsfelder ist bei diesen Temperaturen auf elf gewachsen. Die Umwandlungen, die sich bei Volumenänderungen der verschiedenen Mischungen bei $t = \text{const.}$ vollziehen, können bequem aus diesem Diagramm abgelesen werden.

Allerdings enthält das Diagramm der Übersichtlichkeit wegen einige Übertreibungen. Die Volumen der Flüssigkeiten $EE'P$ sind im Vergleich zur Volumendifferenz der Kristalle und des Dampfes zu groß gezeichnet, dasselbe gilt für den Abstand des Punktes P von der Kurve EE' und für die Stücke GQ und HR , welche die Änderung der Volumen von flüssigem A und B bei einer in Wirklichkeit sehr geringen Drucksteigerung angeben sollen. Bei der Temperatur des eutektischen Punktes schrumpft das Feld $EE'P$ zu einem Punkt zusammen, wodurch sich die Zahl der Zustandsfelder von elf auf sieben vermindert.

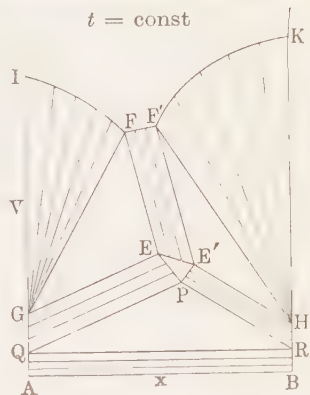


Fig. 75.

D. Die Phasenregel.

Nachdem wir einen Teil der Gleichgewichte in Zweistoffsystemen kennengelernt haben und wir unsere diesbezüglichen Kenntnisse in dem ptx -Modell (Fig. 71) für einen bestimmten, besonders einfachen Fall des Verhaltens beider Stoffe zueinander vereinigt haben, können wir uns mit einer allgemeinen Regel beschäftigen, welche die Zahl der Stoffe oder Komponenten, die Zahl der Phasen und die Zahl der Freiheitsgrade der verschiedenen Gleichgewichte in Beziehung zueinander bringt.

Ein heterogenes System (ein Gemenge von Stoffen gleicher oder verschiedener Aggregatzustände) besteht aus den Teilen: Dampf,

Flüssigkeitsschichten und verschiedenen Kristallarten, die man durch mechanische Manipulationen, wie Abgießen, Filtrieren, Auslesen usw., voneinander trennen kann. Diese Teile sind bei chemisch-homogenen Körpern, den Einstoffsystemen, mit den Aggregatzuständen identisch.

Um sich allgemein ausdrücken zu können, hat man für diese Teile heterogener Systeme die Bezeichnung Phase eingeführt.

Eine Phase ist also eine physikalisch-homogene Masse, die von anderen Phasen durch Grenzflächen getrennt ist, bei deren Überschreitung sich die physikalischen Eigenschaften diskontinuierlich ändern. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen, auf bestimmten Kurven des ptx -Raumes können zwei Phasen identisch werden, wobei ihre Grenzfläche verschwindet. Solche Kurven und Punkte werden in der Gleichgewichtslehre kritische genannt.

Die Stoffe, welche man zur Herstellung eines Systems unbedingt braucht, nennt man Komponenten. Die Zahl der Komponenten muß also die minimale sein, die im System nachweisbar ist. Zur Herstellung einer Lösung von Chlornatrium in Wasser, braucht man nur die Komponenten Chlornatrium und Wasser. Nicht aber die Komponenten Chlor, Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff. Chlornatrium und Wasser sind die Komponenten, weil in der Chlornatriumlösung weder die freien Bestandteile des Chlornatriums noch die des Wassers nachweisbar sind.

Die Bedingungen für ein bestimmtes Gleichgewicht im heterogenen System sind folgende: Es müssen die Temperatur und der Druck in allen Phasen ein und denselben Betrag haben, und die Konzentration der verschiedenen Komponenten muß in jedem Teile einer Phase ein und dieselbe sein. Außerdem darf die innere Diffusion in keiner der Phasen auf unmerkliche Werte sinken, da sonst die Einstellung des wirklichen Gleichgewichtes nicht abgewartet werden kann. In gasförmigen und flüssigen Phasen ist die innere Diffusion, der Platzwechsel der Moleküle, so lebhaft, daß sich das Gleichgewicht schnell einstellt. In festen isotropen und anisotropen Phasen, die zwei oder mehr Stoffe enthalten, kann sie aber bei tieferen Temperaturen unmerklich werden. Dann kann die Oberfläche einer solchen Phase dauernd eine ganz andere Zusammensetzung als das Innere der Phase haben.

Der Zustand des Systems wird durch zwei Reihen von Variablen bestimmt.

$$\begin{array}{llll} 1. & T, p & c'_1 c'_2 \dots & c''_1 c''_2 \dots & c'''_1 c'''_2 \dots \\ 2. & Q, v & m' & m'' & m''' \end{array}$$

T und p bedeuten die Temperatur und den Druck, $c'_1 c'_2 \dots$ die Konzentrationen der Komponenten 1, 2 ... in einer Phase, $c''_1 c''_2 \dots$ die derselben Komponenten in einer anderen Phase usw.

Q und v bezeichnen den Wärmeinhalt und das Volumen und m' , m'' ... die Massen der einzelnen Phasen.

Die Änderung der Masse einer Phase ist, solange die Masse nicht unter einen gewissen außerordentlich geringen Betrag sinkt, ohne Einfluß auf die Variablen der ersten Gruppe.

Bei Änderungen von Q oder v bei konstanter Gesamtmasse verhalten sich die Systeme verschieden. Bei einzelnen derselben ändern sich die Variablen der ersten Gruppe nicht, wenn der Wärmeinhalt Q bei einem bestimmten unveränderlichen Druck geändert wird, und dasselbe gilt für Änderungen des Volumens v bei einer bestimmten unveränderlichen Temperatur. Im ptx -Modell (Fig. 71) entspricht dem Gleichgewicht, dessen Temperatur und Druck sich bei Änderungen von Q und v nicht ändern, die Horizontale $GFEH$, hier sind Kristalle von A und B . Punkt G und H , mit dem Dampf F und der Flüssigkeit E im Gleichgewicht. Dieses Vierphasengleichgewicht wird nonvariant genannt, weil das System keine Änderung der Variablen der ersten Gruppe verträgt, ohne daß mindestens eine Phase aus ihnen verschwindet. Dieses System hat keinen Freiheitsgrad.

Läßt man den zuvor unveränderlich gehaltenen Druck sich ändern, so verschwindet der Dampf oder die Flüssigkeit. Das System enthält jetzt drei Phasen, entweder die Flüssigkeit E neben beiden Kristallarten oder den Dampf F neben beiden Kristallarten. Diese Dreiphasengleichgewichte sind nur möglich auf den bestimmten Raumkurven EP und FL . Außerdem gibt es noch zwei Dreiphasengleichgewichte von A - oder B -Kristallen mit ihrer gesättigten Lösung und ihrem Dampf auf den Raumkurven $OA E_2 E$ und $OB E'_2 E$. Diese Systeme sind univariant, weil sie nur auf einer bestimmten Bahn, einer Raumkurve, bestehen können. Sie besitzen einen Freiheitsgrad.

Wenn durch eine Änderung einer der Variablen p , t und x eine der drei Phasen verschwindet, so ändert sich im Zweiphasensystem der Zustand jeder Phase auf einer Fläche, daher haben diese bivalenten Systeme zwei Freiheitsgrade.

Schließlich hat das Einphasensystem drei Freiheitsgrade, da die drei Variablen p , t und x innerhalb gewisser Grenzen beliebig geändert werden können, ohne daß die Zahl der Phasen zunimmt.

Nach *J. W. Gibbs* besteht zwischen der Zahl der Phasen r , dem Freiheitsgrade des Systems F und der Zahl der Komponenten n die Phasenregel:

$$F = n + 2 - r.$$

Das Zutreffen der Phasenregel kann man am leichtesten nach einer von *E. Riecke*¹⁾ gegebenen Ableitung einsehen.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 272, 1890.

Für jede Phase wird eine Gleichung gelten, durch welche ihr Zustand definiert ist. Diese Zustandsgleichung wird die Form:

$$\varphi(c'_1 c'_2 \dots p, T) = 0$$

haben, wo φ das Symbol einer gewissen Funktion der betreffenden unabhängigen Variablen bedeutet. Wenn in jeder Phase alle Komponenten vorkommen, so wird die Zahl der unabhängigen Variablen gleich sein der Zahl der Komponenten plus 2, also gleich $n + 2$.

Wenn die Zahl der Phasen r gleich der Zahl der unabhängigen Variablen ist, so wird das System eindeutig bestimmt sein, weil es dann ebenso viel unabhängige Variable wie Zustandsgleichungen gibt. Das System wird also keinen Freiheitsgrad haben, wenn $n + 2 = r$ ist, und die Zahl seiner Freiheitsgrade wird allgemein gleich sein $n + 2 - r$.

Man kann also die heterogenen Systeme auf Grund ihrer Freiheitsgrade klassifizieren und unterscheidet, entsprechend der Zahl der Freiheitsgrade, zwischen nonvarianten, uni-, bi-, tri- und plurivarianten Systemen.

Im folgenden ist für Ein-, Zwei- und Dreistoffsysteme eine Übersicht über die Phasenregel und ihre geometrische Deutung gegeben.

Einstoffsysteme.

nonvariant $F = 0, n = 1, r = 3,$	Ein solches System kann nur in einem Punkte der pt -Ebene, dem Tripelpunkte, existieren.
univariant $F = 1, n = 1, r = 2,$	Die Zustandspunkte dieser Systeme liegen auf drei pt -Kurven, die sich im Tripelpunkte schneiden.
bivariant $F = 2, n = 1, r = 1,$	Die Punkte auf den Feldern der pt -Ebene, welche durch die Kurven der univarianten Gleichgewichte getrennt werden, stellen die Zustände homogener Systeme dar.

Zweistoffsysteme.

nonvariant $F = 0, n = 2, r = 4,$	Einem nonvarianten System entspricht im ptx -Raume eine Parallele zur x -Achse, auf der die Zusammensetzungen der Phasen durch Punkte angegeben sind. Die Projektion dieser Geraden auf die pt -Ebene ist der Quadrupelpunkt, in dem sich vier Dreiphasenkurven schneiden (Fig. 73).
--------------------------------------	--

univariant $F = 1, n = 2, r = 3,$	Die Zustandspunkte dieser Systeme liegen auf sechs Raumkurven, deren vier Projektionen sich im Quadrupelpunkt schneiden.
bivariant $F = 2, n = 2, r = 2,$	Die Zustandspunkte liegen auf Flächen, welche den ptx -Raum in die Zustandsräume teilen. Die Schnittkurven dieser Flächen sind die Raumkurven des univarianten Gleichgewichts.
trivariant $F = 3, n = 2, r = 1.$	Die Zustandspunkte fallen in die Einphasenräume.

Dreistoffsysteme.

Zur vollständigen Darstellung der Vorgänge im Dreistoffsystem mit vier¹⁾ Variablen reicht der dreidimensionale Raum nicht mehr hin. Man hilft sich in der Weise, daß man den Druck konstant setzt.

Wenn der konstante Druck größer als der größte Dampfdruck im System gewählt wird, so haben in dieser Darstellung die Systeme mit drei Kristallarten und einer Flüssigkeit den Freiheitsgrad Null und werden durch vier Punkte einer Ebene parallel dem Konzentrationsdreieck dargestellt. Die Gleichgewichte mit drei Phasen liegen auf Raumkurven, die mit zweien auf Flächen und die mit einer Phase in Einphasenräumen.

nonvariant $F = 0, n = 3, r = 5,$	Für $p = \text{const.}$ kann das Fünfphasengleichgewicht durch eine Ebene parallel der Ebene der gleichseitigen Dreiecke, auf dem die Zusammensetzung der fünf Phasen durch Punkte angegeben werden, dargestellt werden.
univariant $F = 1, n = 3, r = 4,$	Die Gleichgewichtskurven der Vierphasengleichgewichte sind Kurven des vierdimensionalen Raumes.
bivariant $F = 2, n = 3, r = 3.$	Die Gleichgewichtskurven der Dreiphasengleichgewichte sind Kurven des dreidimensionalen Raumes, wenn p unveränderlich gehalten wird.

¹⁾ Wenn die Konzentrationen von zwei Komponenten bekannt sind, so ist damit auch die der dritten bestimmt.

trivariant $F = 3, n = 3, r = 2,$	Wenn p unveränderlich ist, so bewegen sich die beiden Punkte, welche die beiden Phasen darstellen, im allgemeinen auf je einer Fläche.
quadrivariant $F = 4, n = 3, r = 1,$	Die Möglichkeit der Änderung von p, t und zwei Konzentrationen gibt dem System vier Freiheitsgrade.

Einschränkungen der Phasenregel.

Auf den ersten Blick mag es scheinen, daß die drei, von der Phasenregel miteinander in Beziehung gebrachten ganzzahligen Größen sicher bekannt sind. 1. Die Zahl der Freiheitsgrade ist experimentell bestimmbar. 2. Die Zahl der Phasen kann in der Regel durch makroskopische oder mikroskopische Untersuchung ermittelt werden. 3. Über die Zahl der Komponenten scheint am sichersten entschieden werden zu können, nachdem man durch Synthese oder Analyse die Zusammensetzung des Systems ermittelt hat. Denn als Komponenten sollen diejenigen Stoffe angesprochen werden, deren Minimalzahl zur Herstellung des Systems notwendig ist.

1. Nun lehrt aber die Erfahrung, daß die Zahl der Freiheitsgrade nicht immer der Phasenregel entspricht. Schon bei den Einstoffsystemen sind homogene Kristalle bekannt, die chemisch nicht in zwei Komponenten gespalten werden können und die sich bei der Kristallisation ihrer Schmelzen doch wie ein Zweistoffsystem verhalten. Ihr Freiheitsgrad ist um eine Einheit zu groß. Freiheitsgrade, die um einen Grad zu groß sind, sind auch bei Zweistoffsystemen gefunden worden und werden auch den Drei- und Mehrstoffsystemen nicht fehlen.

Je langsamer die Änderung des Wärmeinhaltes solcher Systeme vorgenommen wird, desto mehr nähern sie sich dem Verhalten eines Systems mit dem normalen Freiheitsgrade. Das weist darauf hin, daß die kleine Reaktionsgeschwindigkeit gewisser Umwandlungen den abnormen Freiheitsgrad bedingt. Die Deutung des Rätsels liegt also auf atomistischem Gebiet. Denken wir uns eine Flüssigkeit, bestehend aus zwei Molekülarten, die sich sehr schnell ohne Änderung ihrer Zusammensetzung ineinander umwandeln können. Wenn bei der Kristallisation sich nur die eine Molekülart betätigt; die andere aber nach Maßgabe der Ausscheidung der den Kristall bildenden Molekülart in diese sich umwandelt, so wird sich die Konzentration der sich ausscheidenden Molekülart nicht ändern, und bei Wärmeentziehung kristallisiert diese Schmelze bei unveränderter Temperatur wie eine Flüssigkeit, die aus nur einer Molekülart besteht. Wenn aber die Umwandlungsgeschwindigkeit

keit der beiden Molekülarten klein ist im Vergleich zu der in der Zeiteinheit sich als Kristall ausscheidenden Masse, dann kann sich während der Kristallisation die Konzentration ändern, und mit ihr wird sich auch die Temperatur der Ausscheidung ändern. Die Flüssigkeit wird sich also wie ein Zweistoffsystem verhalten.

Ein zu großer Freiheitsgrad weist also auf eine langsam verlaufende Reaktion hin. Durch diese Reaktion ändert sich die molekulare Zusammensetzung einer Phase (Flüssigkeit) und dadurch wird der Freiheitsgrad um eine Einheit erhöht.

Wenn ein System, das man als Einstoffsystem anzusprechen gute Gründe hat, einen Freiheitsgrad zu viel zeigt, so kann man es als Pseudozweistoffsystem bezeichnen, und in analoger Weise kann man von Pseudodreistoff- und Pseudomehrstoffsystemen sprechen.

Aber nur selten findet man den erwarteten Freiheitsgrad zu hoch. In der Regel ist der Phasenregel genügt. Daraus folgt, daß auch in Flüssigkeiten von sehr komplizierter Molekularzusammensetzung wie im Wasser oder in seinen Salzlösungen, in denen man eine Reihe von Hydraten annimmt, die Geschwindigkeit der Umwandlung der verschiedenen Molekülarten in die, welche bei der Zustandsänderung aus der Flüssigkeit entfernt werden, sehr groß ist.

Man sieht also, daß allgemein genommen, die Phasenregel eine Gleichung mit einer Unbekannten, der Zahl der Komponenten, ist. Bei der Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen ist die Phasenregel von unschätzbarem Wert, weil sie uns vor fehlerhaften Deutungen bei der Zusammenfassung der Beobachtungen zum Zustandsdiagramm bewahren kann. Nicht immer sind die Resultate der Beobachtungen so eindeutig, daß sie ohne weitere Kontrolle zum Zustandsdiagramm vereinigt werden können, außerdem bedürfen sie nicht selten Ergänzungen, die sich am leichtesten bei der Anwendung der Phasenregel auf den ersten Entwurf des Zustandsdiagrammes ergeben.

2. Die Zahl der Freiheitsgrade eines Systems ist nicht selten kleiner als nach der Komponenten- und Phasenzahl zu erwarten ist. Diese Art der Einschränkungen kommt nur bei Mehrstoffsystemen vor. Wenn in einem Zweistoffsystem bei einer Phasenzahl $r = 2$ die Zusammensetzung beider Phasen dieselbe ist, so hat das System nur einen Freiheitsgrad. Dann finden sich bei den betreffenden Zusammensetzungen Maxima oder Minima auf den Gleichgewichtskurven. Diese Maxima und Minima der t, x -Kurven können bei Änderung des Druckes bei derselben Konzentration verbleiben oder sich zu anderen Konzentrationen verschieben. Dasselbe gilt für die Maxima und Minima der p, x -Kurven bei Änderung der Temperatur. Bei den Gleichgewichten

von Dampf und Flüssigkeit ist diese Verschiebung in mehreren Fällen nachgewiesen worden.

3. Bei der Phasenzahl $r = 3$ können in Drei- und Mehrstoffsystemen noch andere Einschränkungen eintreten, indem die Systeme einen, zwei oder mehr Freiheitsgrade weniger haben als ihrer Komponentenzahl nach zu erwarten ist. Die Bedingung hierfür ist, daß sich aus bestimmten Phasen des Systems Systeme kleinerer Komponentenzahl aufbauen lassen. Durch diese Bedingung wird die Zahl der unabhängigen Variablen, nämlich der verfügbaren Konzentrationen, um eine, zwei oder mehr vermindert und daher auch in derselben Weise die Zahl der Freiheitsgrade.

Beispielsweise werden sich diejenigen Schnitte der Dreistoffsysteme, welche den Punkt einer ternären Verbindung mit den Ecken des gleichseitigen Dreiecks oder die Punkte zweier ternärer oder zweier binärer Verbindungen oder die einer ternären und einer binären Verbindung miteinander verbinden, häufig wie binäre Systeme verhalten.

Ähnliche Einschränkungen der Phasenregel werden sich bei Mehrstoffsystemen geltend machen, wenn die Phasenzahl die der Komponenten erreicht.

Auch diese Einschränkungen der Phasenregel sind bei der Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen von großem praktischen Wert.

Fälle, in denen ein Einstoffsystem die Freiheitsgrade eines Zweistoffsystems hat, sind von *Bancroft*¹⁾ und *Hollmann*²⁾ untersucht worden. Einzelne wenige binäre Legierungen verhalten sich bei ihrer Kristallisation wie Dreistoffsysteme. Dieses Verhalten wurde vom Verfasser bei den Legierungen des Al und Sb³⁾, des Fe und Cr⁴⁾, sowie denen des Fe und Mo⁵⁾ gefunden.

Definiert man die Komponentenzahl in der obigen Weise, so sind Einschränkungen der Phasenregel zu konstatieren. Man hat versucht, die Einschränkungen der Phasenregel durch eine geeignete Definition der Komponentenzahl wesentlich zu reduzieren, doch sind diese Versuche nicht geglückt⁶⁾. Der von *Roozeboom*⁷⁾ eingeschlagene Weg

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **2**, 143, 1898; **3**, 72, 145, 551, 1899; **5**, 182, 1901.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 129, 1903; s. auch *Roozeboom* und *Aten*, ebenda **53**, 449, 1905.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 53, 1906.

⁴⁾ Ebenda **55**, 402, 1907.

⁵⁾ Ebenda **55**, 386, 1907.

⁶⁾ Lehrb. d. Thermodyn. von *van der Waals* u. *Kohnstamm* II, S. 506. Leipzig 1912.

⁷⁾ Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 16, von *Bakhuis Roozeboom* 1901.

der allgemeineren und konkreteren Definition der Komponentenzahl nebst dem Hervorheben der Einschränkungen der Phasenregel ist jedenfalls der übersichtlichere und dem Lernenden sicher der willkommenere.

Chemische Verbindungen.

Der Begriff einer chemischen Verbindung ist auf dem Boden der Erfahrung entstanden. Es hat sich herausgestellt, daß die chemischen Elemente und andere aus ihnen zusammengesetzten Stoffe nach ihrer Mischung häufig Phasen von ganz bestimmter Zusammensetzung ergeben, und daß die Zusammensetzung dieser Phasen der Regel der multiplen Proportionen folgt. In jenen Phasen stehen die Massen der beiden Elemente in ganzzahligen, einfachen Verhältnissen zueinander. Die Regel konstanter, singulärer Zusammensetzung und die der multiplen Proportionen haben ihre atomistische Deutung darin gefunden, daß sich die Atome der Elemente nur in unveränderlichen ganzzahligen Verhältnissen miteinander zu Gebilden vereinigen, die sich als solche bewegen und als Moleküle bezeichnet werden.

Wenn aus den flüssigen Mischungen zweier Komponenten eine oder mehrere Kristallarten singulärer Zusammensetzung kristallisieren, so entsprechen ihre Zusammensetzungen dem Gesetz der multiplen Proportionen, und daher spricht man diese Kristallarten als Verbindungen an. Diese Kristallarten können auf zwei Weisen aus den flüssigen Mischungen entstehen. Entweder scheiden sie sich aus einer Reihe flüssiger Mischungen aus. Ihre Schmelzkurve, $[t = f(x)]$, hat ein Maximum, das bei der Zusammensetzung der Kristalle liegt. Oder eine flüssige Mischung und die Kristalle einer Komponente treten während der Wärmeentziehung bei unveränderter Temperatur zu einer zweiten Kristallart zusammen.

In beiden Fällen ist $\frac{dt}{dx} = 0$.

Denn im ersten Falle hat die Schmelzkurve ein Maximum bei der Zusammensetzung der Kristalle, und im zweiten Falle wird auch durch größere Zusätze einer der beiden Komponenten zu jenem Gemenge von zwei Kristallarten und der an ihnen gesättigten Schmelze die Gleichgewichtstemperatur nicht verändert.

Dagegen bewirkt auch der kleinste Zusatz einer Komponente zu dem Gemenge von Kristallen und Schmelze der anderen Komponente eine endliche Änderung der Gleichgewichtstemperatur, $\frac{dt}{dx} \quad a$ (s. S. 133).

Es besteht also ein Unterschied zwischen einer Verbindung und ihren Komponenten. Vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes

betrachtet, kann derselbe darauf zurückgeführt werden, daß beim Zusatz der einen Komponente zum Gemenge der Kristalle und der Schmelze dieser eine ihr fremde Molekülarart zugefügt wird, während beim Zusatz einer Komponente zum Gemenge der Kristalle und der Schmelze der Verbindung eine Molekülarart zugesetzt wird, die sich schon in der Schmelze befindet. Durch diesen Zusatz wird die Dissoziation der Moleküle der Verbindung zurückgedrängt und dadurch die Wirkung des Zusatzes auf die Gleichgewichtstemperatur geschwächt und für den ersten kleinen Zusatz gleich Null.

Das Charakteristikum einer Verbindung wird also für alle beim Schmelzen stark dissoziierten Verbindungen (Molekülverbindungen) deutlich zu erkennen sein. Mit abnehmender Dissoziation wird das Maximum einer Spitze immer ähnlicher. Wenn für einen Zusatz, der einen gemeinsamen Bestandteil mit der Schmelze hat, $\frac{dt}{dx}$ einen endlichen

Wert bei noch so geringer Menge des Zusatzes hat, so folgt daraus, daß beide keinen nachweisbaren Gehalt an einer gemeinsamen Molekülarart haben. Es kann vorkommen, daß der in der Theorie bestehende Unterschied zwischen Komponenten und Verbindungen experimentell häufig nicht nachzuweisen ist, weil die Dissoziation der Moleküle der Verbindung in der Schmelze so gering ist, daß die Konzentration der Dissoziationsprodukte gegenüber dem gemeinsamen Gehalt des Zusatzes und der Schmelze an zufälligen Beimengungen verschwindet.

II. Die Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ineinander.

Ein Teil der Flüssigkeitspaare ist nicht in allen Verhältnissen mischbar. Bei Zusatz der einen Flüssigkeit zur anderen bilden sich zwei Schichten. Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten ist von ihrem Mengenverhältnis unabhängig aber abhängig von der Temperatur. Durch synthetische Versuche kann die Zusammensetzung beider Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden¹⁾. Zu diesem Zweck werden in eine Reihe von Glasröhrchen abgewogene Mengen beider Flüssigkeiten eingeschlossen und unter Schütteln erwärmt. Hierbei beobachtet man die Temperatur ihres Klarwerdens, um dann bei der Abkühlung die Temperatur des Trübe-
werdens noch genauer zu ermitteln.

Trägt man diese Bestimmungen in das tx -Diagramm ein, so ordnen sie sich auf einer parabelähnlichen Kurve (Fig. 76). Das Zweischichtengebiet wird von der Kurve umschlossen, außerhalb dieses

¹⁾ W. Alexejew, Wied. Ann. 28, 305, 1886.

Feldes sind die Lösungen homogen. Legt man bei der Temperatur t_1 eine Parallele zur x -Achse, so geben ihre Schnittpunkte mit der Kurve 1 und 2 die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten, die miteinander im Gleichgewicht sind. Denn bei der Abkühlung der Lösung 1 entstehen, wenn die Temperatur unter den Punkt 1 sinkt, verschwindend geringe Mengen von Tröpfchen der Schicht 2, welche die Flüssigkeit trüben, und bei Abkühlung der Lösung 2 entstehen im Punkt 2 Tröpfchen der Schicht 1. Bringt man ein Gemenge beider Flüssigkeiten in den Zustandpunkte $x_1 t_1$, so entstehen die beiden Schichten 1 und 2, und zwar in Mengen, die durch die Hebelbeziehung bestimmt sind.

Mit steigender Temperatur verkürzt sich die Konode 1 bis 2, deren Länge der Mischungslücke entspricht, bis sie im Scheitelpunkt k der parabolischen Kurve zu einem Punkte zusammengeschrunft ist. In diesem Punkte, dem kritischen Punkte, haben also beide Schichten dieselbe Zusammensetzung und sind daher auch sonst voneinander nicht unterschieden. Um in diesen Punkt zu gelangen, hat man eine bestimmte Lösung x_k abzukühlen oder das Gemenge x_k zu erwärmen. Dabei kann man beobachten, daß der Meniskus zwischen beiden Flüssigkeiten um so flacher wird, je mehr sich die Mischung der Temperatur t_k , der kritischen, nähert. Beim Abkühlen der kritischen Lösung werden oberhalb des kritischen Punktes Farbenercheinungen beobachtet. Die Lösungen erscheinen im auffallenden Licht himmelblau, im durchgehenden rot und bei weiterer Abkühlung milchig getrübt. Die Farben sind auf Anhäufungen von Molekülen der einen Komponente zurückzuführen, die sich im beständigen Entstehen und Vergehen befinden. Diese Anhäufungen sind als Vorläufer der Entmischung zu betrachten, die nicht nur in der kritischen Lösung, sondern auch in einem gewissen unscharf abgegrenzten x - t -Gebiet um den Punkt k herum sich durch die von ihnen bedingten Färbungen geltend machen¹⁾.

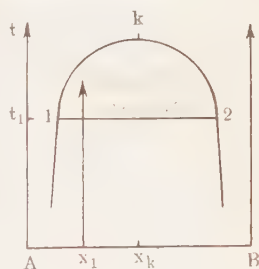


Fig. 76.

Es sind auch Flüssigkeitspaare bekannt geworden, die bei tieferen Temperaturen in allen Verhältnissen mischbar sind und die sich beim Erwärmen entmischen, deren kritische Punkte also nicht mit dem Maximum, sondern mit dem Minimum der Löslichkeitskurve zusammenfallen. Nach V. Rothmund²⁾ haben die Flüssigkeitspaare Triäthylamin und Wasser, β -Collidin und Wasser sowie Diäthylamin und Wasser solche Löslichkeitskurven.

¹⁾ J. Friedländer, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 385, 1901.

²⁾ Ebenda **26**, 462, 1898.

Schließlich ist für die Mischungen von Nikotin und Wasser¹⁾ eine in sich geschlossene Löslichkeitskurve gefunden worden. Die beiden kritischen Punkte liegen natürlich bei verschiedenen x -Werten. Weitere Beispiele zu den verschiedenen Typen der Entmischungskurven finden sich im speziellen Teile.

Mit den beiden Flüssigkeitsschichten ist bei kleinen Drucken außerdem noch eine dritte Phase, der Dampf, im Gleichgewicht. Seine Zusammensetzung x_d kann zwischen die der beiden flüssigen Schichten x_1 und x_2 fallen oder außerhalb dieses Intervalls liegen. Wenn x_d zwischen x_1 und x_2 liegt, so ist der Druck des Dampfes größer als der der Komponente mit dem höheren Dampfdruck, und wenn x_d nicht zwischen x_1 und x_2 liegt, muß der Druck des Dampfes x_d zwischen den Dampfdrucken beider Komponenten liegen.

Nach *J. Kuenen*²⁾ kann dieser Satz in folgender Weise abgeleitet werden. Stellt man im v, x -Diagramm für $t = \text{const.}$ die drei miteinander

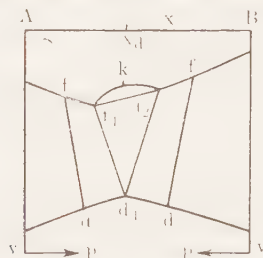


Fig. 77.

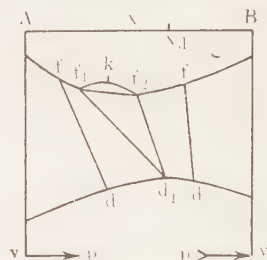


Fig. 78.

im Gleichgewicht befindlichen Phasen f_1f_2 und d_1 dar, indem man für ihre x -Werte die zugehörigen spezifischen Volumen einträgt, so erhält man das Dreiphasendreieck $d_1f_1f_2$ (Fig. 77). Wenn der Zustandspunkt des Gemenges beider Flüssigkeiten in das Dreieck $f_1f_2d_1$ fällt, so spaltet es sich in d_1 , f_1 und f_2 , und zwar werden die Mengen dieser drei Phasen sich umgekehrt verhalten wie die Abstände des Zustandspunktes von den drei Ecken des Dreiecks. Die Zweiphasengleichgewichte zwischen dem Dampf und je einer Flüssigkeit werden durch die Konoden df beschrieben.

Da ein Zusatz derjenigen Komponente, deren Konzentration im Dampf größer ist als in der Flüssigkeit, den Druck erhöht, so muß der Druck mit sich änderndem x nach der Seite zunehmen, nach der der spitze Winkel zwischen der Konode und der x -Achse offen ist. In Fig. 77 nimmt also der Druck p sowohl von A als auch von B nach x_d hin zu.

¹⁾ *C. Hudson*, Zeitschr. f. phys. Chem., **47**, 113, 1904.

²⁾ Theorie der Verdampfung (Leipzig 1906), S. 146 ff.

Fällt der Punkt x_d wie in Fig. 78, nicht zwischen x_{f_1} und x_{f_2} , so wächst von A aus der Druck nach x_d und von x_d nach B hin.

Auf die Änderung von p mit x weisen die beiden Pfeile der Fig. 77 und 78 hin.

Dem vx -Diagramm (Fig. 77) entsprechen das px -Diagramm (Fig. 79) und das tx -Diagramm (Fig. 80).

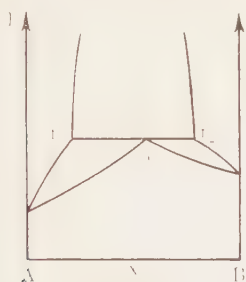


Fig. 79.

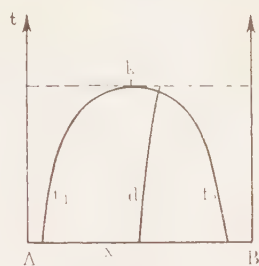


Fig. 80.

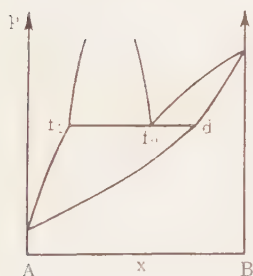


Fig. 81.

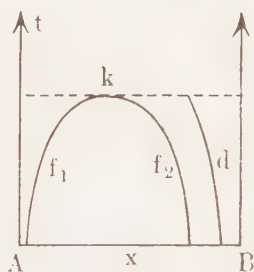


Fig. 82.

Dem vx -Diagramm (Fig. 78) entsprechen das px -Diagramm (Fig. 81) und das tx -Diagramm (Fig. 82).

Es kann auch vorkommen, daß ein kritischer Punkt auf der Löslichkeitskurve der beiden Flüssigkeiten nicht auftritt. Dieser Fall liegt beim Äther und Wasser vor. Die unteren Teile der Löslichkeitskurven für Wasser in Äther f_1 und von Äther in Wasser f_2 (Fig. 83) sind bis 200° von E. Klobbie¹⁾ bestimmt worden. Die Dampfcurve d_1 verläuft in der Nähe der Löslichkeitskurve des Wassers in Äther. Während die Löslichkeit des Wassers in Äther mit der Temperatur zunimmt, nimmt die von Äther in Wasser zuerst ab, um von etwa 80° an zuzunehmen. Unterhalb 80° löst sich der Äther unter Erwärmung in Wasser und oberhalb 80° unter Abkühlung. Bei etwa 200° vereinigen sich die Dampf-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 615, 1897.

kurve d_1 und die Kurve f_1 zu einer Schlinge. In dem kritischen Punkte K_1 der Schlinge werden die beiden Phasen d_1 und f_1 identisch, daher wird in diesem Punkte die Kurve des Dampfes, der mit der wasserreicheren Flüssigkeit im Gleichgewicht ist, ihren Ursprung nehmen, und bei noch höheren Temperaturen wird diese Dampfkurve d_2 mit der Flüssigkeitskurve f_2 eine Schlinge bilden. Es gibt also für Äther—Wassergemische zwei kritische Punkte, K_1 und K_2 . Im ersten wird eine flüssige, ätherreiche Mischung mit ihrem Dampfe und im zweiten eine ätherärmere mit ihrem Dampfe identisch. Es braucht also

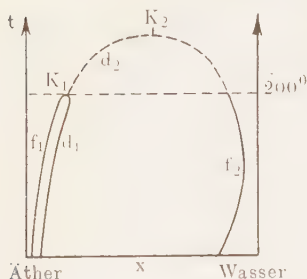


Fig. 83.

für zwei flüssige Phasen ein kritischer Punkt nicht zu existieren, da sowohl die eine flüssige Phase als auch die andere mit ihren Dämpfen identisch werden kann.

Obwohl die wässrige Schicht bei 20° in 100 g nur 6,3 g Äther und die ätherreiche in 100 g nur 1,2 g Wasser enthält, sind die Dampfdrucke und die Zusammensetzungen ihrer gesättigten Dämpfe einander gleich. Man hat sich hierüber sehr gewundert, und erst der

experimentelle Nachweis dieser Gleichheit der Drucke über den einzelnen voneinander getrennten Schichten durch *D. Konow*¹⁾ hat die Zweifel behoben.

*V. Rothmund*²⁾ fand für viele Löslichkeitskurven von Flüssigkeitspaaren, daß die Mittelwerte der beiden Löslichkeiten derselben Temperatur auf geraden Linien liegen, die durch den kritischen Punkt gehen. Da das Maximum der Löslichkeitskurven gewöhnlich sehr flach ist, so kann diese Regel vom geraden Durchmesser die genauere Bestimmung des kritischen Punktes erleichtern.

1. Die Destillation teilweise mischbarer Flüssigkeiten.

Wenn die beiden Flüssigkeiten nicht merklich ineinander löslich sind, so entwickelt sich aus ihrem siedenden Gemenge eine Dampfmischung, in der sich die Gewichte der beiden Komponenten wie die Produkte aus ihren Dampfdrücken p bei der Siedetemperatur des Flüssigkeitsgemenges und ihren Molekulargewichten M verhalten. Es besteht also die Proportion:

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B}.$$

¹⁾ Wied. Ann. 14, 34, 1881.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 433, 1898.

Bestimmt man die Gewichte der beiden Flüssigkeiten im Destillat, und sind die Dampfdrucke beider Flüssigkeiten bei der Siedetemperatur bekannt, so erhält man das Verhältnis der beiden Molekulargewichte. Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung hat bei Anwendung auf Flüssigkeitsgemenge von Wasser und mit ihm nicht mischbarer Flüssigkeiten ganz befriedigende Resultate gegeben¹⁾, wenn die Flüssigkeit einen höheren Siedepunkt als Wasser hat. Wenn aber ihr Siedepunkt tiefer als der des Wassers liegt, so wird die Menge des übergehenden Wassers sehr gering.

Die Destillation mit Wasserdampf wird häufig vorgenommen, um das Erhitzen von Kohlenstoffverbindungen, die sich über 100° leicht zersetzen, zu vermeiden. Im Kühler kondensieren sich dann Dämpfe, bestehend hauptsächlich aus reichlichen Mengen von Wasser und geringeren Mengen der schwerer flüchtigen Stoffe, die je nach der Lage ihrer Schmelzpunkte sich als Tröpfchen oder als Kriställchen vom Wasser scheiden.

In Fig. 84 und 85 sind die tx -Diagramme der beiden Hauptfälle dargestellt. Die Zusammensetzung des Dampfes d der siedenden

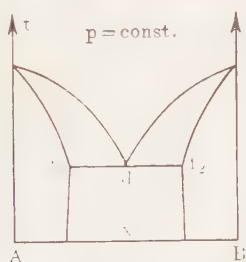


Fig. 84.

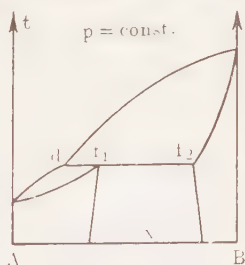


Fig. 85.

Flüssigkeit liegt entweder zwischen denen der beiden Flüssigkeiten f_1 und f_2 (Fig. 84), oder sie liegt außerhalb der Mischungslücke f_1/f_2 (Fig. 85).

Im Falle der Fig. 84 entwickelt das Gemenge der beiden Flüssigkeiten f_1 und f_2 bei der Siedetemperatur den Dampf d , der sich bei seiner Kondensation wieder in die beiden Schichten f_1 und f_2 spaltet. Eine Trennung der beiden Schichten ist dann durch Destillieren nicht zu erzielen. Dagegen kann durch Destillation jeder einzelnen Schicht, die Flüssigkeit von dem Bestandteil, den sie in geringerer Menge enthält, durch Fraktionieren befreit werden. Bei der Destillation einer einzelnen Schicht steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit bis der Siedepunkt der Komponente erreicht wird, wobei der letzte Rest der Flüssigkeit verschwindet.

¹⁾ A. Naumann, Berl. Ber. 10, 1421. 1819, 2014 u. 2099, 1877.

Im Falle der Fig. 85 entwickelt sich aus dem Gemenge der beiden flüssigen Schichten f_1 und f_2 der Dampf d , der sich zu einer klaren Flüssigkeit kondensiert, nicht wie im ersten Falle zu einer trüben Flüssigkeit. Allerdings wird das nur dann zutreffen, wenn dieses Kondensat durch die Temperaturniedrigung nach seiner Kondensation nicht in ein heterogenes Gebiet gelangt. Während des Siedens spaltet sich die Flüssigkeit f_1 in den Dampf d und die Flüssigkeit f_2 , daher verschwindet nach einiger Zeit die Flüssigkeit f_1 , und die Temperatur beginnt anzusteigen, bis alles in Dampf verwandelt ist. Während die beiden flüssigen Schichten bei unveränderter Temperatur sieden, kondensiert sich in dem Kühler der Dampf d zu einer flüssigen Phase. Während im ersten Falle eine Trennung der beiden Komponenten durch Fraktionierung nur nach Trennung der beiden Schichten möglich ist, braucht im zweiten Falle die Trennung der beiden Schichten nicht vor der Fraktionierung vorgenommen zu werden.

2. Phenol und Wasser.

In Fig. 86 ist eine Skizze der Löslichkeitskurve des flüssigen Phenols und Wassers von 30 bis 68° gegeben¹⁾. Die Äste L_1 und L_2 der parabelähnlichen Kurve vereinigen sich im kritischen Punkte K bei 68°. Die Kurve Ld gibt die Zusammensetzungen der Dämpfe an, die mit den beiden flüssigen Schichten bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht sind. Die Dämpfe sind durchweg wasserreicher als die beiden flüssigen

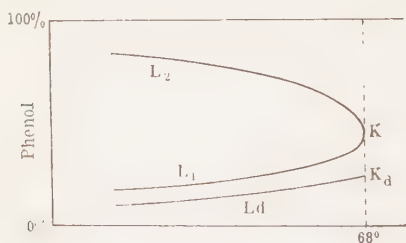


Fig. 86.

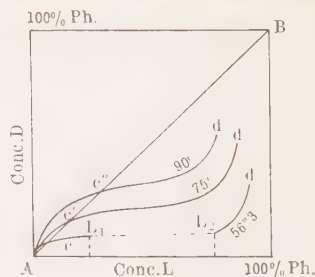


Fig. 87.

Schichten. Die Phenolkonzentrationen der Dämpfe, die mit den flüssigen Gemischen im Gleichgewicht sind, gibt Fig. 87 in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration der Flüssigkeit wieder. Bei 56° sind die beiden flüssigen Schichten L_1 und L_2 miteinander im Gleichgewicht, ihr Dampf hat einen Phenolgehalt, der auf der Achse: Conc. D abzu- lesen ist. Bei einem geringeren Phenolgehalt als der Schicht L_1 ent-

¹⁾ F. A. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 465, 1900.

spricht, nimmt der Phenolgehalt erst langsam und dann schnell ab; hierbei wird er zuerst gleich dem der Lösung und dann größer als der der Lösung. Deutlicher ist das an den Isothermen für 75 und 90° zu sehen. Im Schnittpunkte dieser Kurve mit der Diagonalen AB des Quadrates wird die Zusammensetzung des Dampfes gleich der der Lösung. Auf den Isothermen für 75 und 90° ändert sich der Phenolgehalt des Dampfes beständig mit dem der Lösungen, weil ihre Temperatur über der kritischen von 68° liegt. In Fig. 88 sind die Dampfdrucke in Abhängigkeit vom Phenolgehalt der Lösungen dargestellt.

Die ausgezogenen Linien geben die Abhängigkeit der Dampfdrucke vom Phenolgehalt der Lösungen an, die punktierten Linien die der Dampfdrucke vom Phenolgehalt der Dämpfe. In den Punkten m , m_1 und m_2 werden nach Fig. 88 die Phenolgehalte des Dampfes gleich denen der Lösungen. Auf der Isotherme für 56,3° wird der Dampfdruck des Wassers von 125 mm durch Phenolzusatz zuerst bis 127 mm erhöht, er sinkt aber dann auf 126 mm beim Auftreten der zweiten flüssigen Schicht und liegt beim wasserfreien Phenol bei 10 mm. Auf den Isothermen bei 75 und 90° ist der Maximalpunkt der Kurven a_1b_1 und a_2b_2 , in dem die Dampfkurve die der Flüssigkeit berührt, so wenig unterschieden von dem nach der Phenolseite folgenden horizontal verlaufenden Stück, daß der Maximalpunkt experimentell nicht zu ermitteln ist. Betreffs der Destillation der Phenol—Wassermischungen ist auf das im vorigen Abschnitt und auf das im Kap. I. A₂ Gesagte zu verweisen.

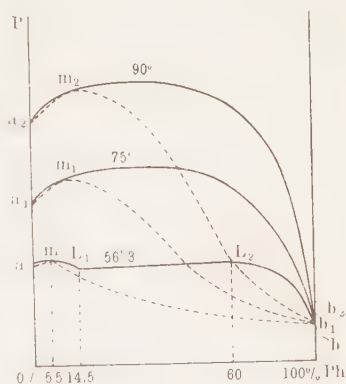


Fig. 88.

3. Beobachtungsmaterial.

In der folgenden Tabelle sind Flüssigkeitspaare von E. Büchner¹⁾ zusammengestellt, die sich nicht in allen Verhältnissen mischen, außerdem sind ihre kritischen Temperaturen und die kritischen Konzentrationen in Gewichts- und Molprozenten der zweiten, weniger flüchtigen Flüssigkeit angegeben.

¹⁾ E. H. Büchner, Die heterogenen Gleichgewichte von Roozeboom II, 2, 70, 1918.

	t_M	C_M (Gew.)	C_M (Mol.)	Beobachter
Methylalkohol-Hexan	42,8	69,6	46	<i>Rothmund</i>
"-Cyklohexan	49,1	71	48	<i>Lecat</i> ¹⁾
Äthylalkohol-Bernstein- säurenitril	31,2	40,3	30	<i>Schreinemakers</i> ²⁾
Hexan-Nitrobenzol	19,2	51,6	43	<i>Timmermans</i> ³⁾
Isopentan-Phenol	63,5	49	42	<i>Campetti u. del Grosso</i> ⁴⁾
Hexan-Phenol	42,5	49	47	<i>Campetti</i>
Heptan-Phenol	23,5	54	56	"
Octan-Phenol	49,5	52,5	57	"
Isopentan-Anilin	78,6	53,5	47	"
Amylen-Anilin	14,5	51,6	43,5	<i>Konowalow</i> ⁵⁾
Benzol-Resorcin	108,9	41,9	36	<i>Rothmund</i>
"-Ameisensäure	73,2	48	60	<i>Ewins</i> ⁶⁾
"-Acetamid	142,5	33,2	40	<i>Moles und Jimeno</i> ⁷⁾
Schwefelkohlenstoff-Methyl- alkohol	40,5	19,5	37	<i>Rothmund</i>
Methylalkohol- γ -Pikolinzink- chlorid	1,9	49,7	11	<i>Flaschner</i> ⁸⁾
Äthylalkohol- γ -Pikolinzink- chlorid	33,4	50,2	15	"
n-Propylalkohol- γ -Pikolin- zinkchlorid	52,5	50,9	19	"
Isobutylalkohol- γ -Pikolin- zinkchlorid	55,0	49,5	22	"
Isoamylalkohol- γ -Pikolin- zinkchlorid	62,9	50,0	25	"
Methylhexylcarbinol- γ -Pi- kolinzinkchlorid	97,0	49,4	33	"
Cetylalkohol- γ -Pikolinzink- chlorid	241	50,0	48	"
Äther-Chrysen	207 (unt.)	—	8	<i>Büchner und Smits</i> ⁹⁾
Pyridin-Methylpyridinium- jodid	78 (unt.)	—	25	<i>Aten</i> ¹⁰⁾
Benzol-Schwefel	163	65	36	<i>Alexejew</i>
Toluol-Schwefel	179,5	66	41	"
Anilin-Schwefel	139,5	63	39	"
Chlorbenzol-Schwefel	117	56	36	"
Benzylchlorid-Schwefel	136	65	48	<i>Boguski</i> ¹¹⁾
Senfölschwefel	126	60	37	<i>Alexejew</i>
Cyklohexan-Antimonchlorid	126	70	42	<i>Menschutkin</i> ¹²⁾
"-Antimonbromid	175	75	40	"
Äther-Magnesiumbromid	—	—	—	<i>Menschutkin</i> ¹³⁾
"-Magnesiumjodid	38,5	26	10	"

¹⁾ Thèse, Brüssel 1908. — ²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 95, 1898.
³⁾ Ebenda **58**, 186, 1907. — ⁴⁾ Nuovo Cimento (6) **6**, II, 379, 1913.
⁵⁾ Ann. Phys. (4) **10**, 360, 1903. — ⁶⁾ Journ. Chem. Soc. **105**, 350, 1914.
⁷⁾ An. Soc. Espan. fis. y quim. **11**, 393, 1913. — ⁸⁾ Journ. Chem. Soc. **95**, 668, 1909. — ⁹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 668, 1906. — ¹⁰⁾ Ebenda **54**, 124, 1906. — ¹¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. **37**, 92, 1905. —
¹²⁾ Ebenda **41**, 1137, 1912. — ¹³⁾ Ebenda **35**, 610, 1903 oder Zeitschr. anorg. Chem. **49**, 34 u. 207, 1906; der kritische Punkt ist nicht realisierbar.

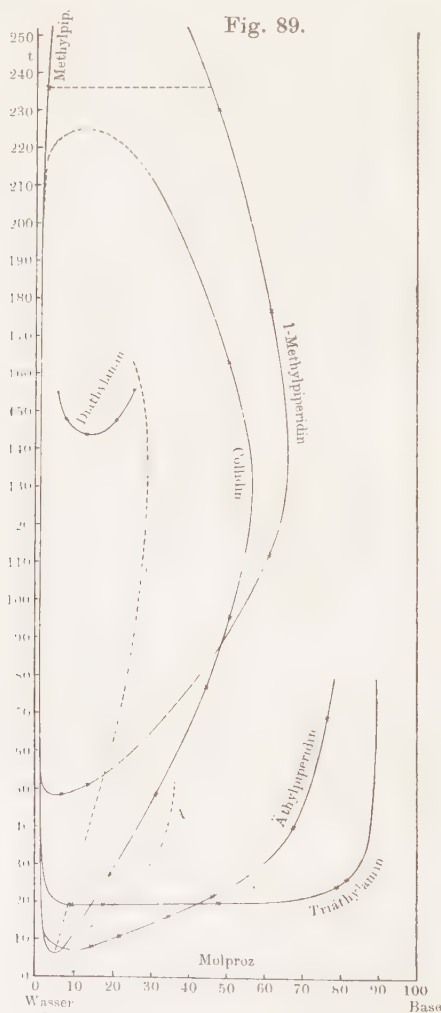
	t_M	C_M (Gew.)	C_M (Mol.)	Beobachter
Salzsäure-Salzsaures Anilin (unt.)	10,5	—	5	<i>Leopold</i> ¹⁾
Kohlendioxyd-o-Nitrophenol (unt.)	23	28	9,5	<i>Büchner</i>
Kohlendioxyd-1,3-Chlornitro- benzol (unt.)	10	34	11	"
Kohlendioxyd-1,2-Chlornitro- benzol ²⁾ (unt.)	—	—	—	"
Kohlendioxyd-n-Butylalkohol . .	16	35	24	"

Besonders häufig ist das Auftreten einer Mischungslücke in den Mischungen von Wasser und Kohlenstoffverbindungen, über die folgende Tabelle *Büchners* Auskunft gibt. t_M ist die kritische Temperatur, C_M sind die Molprocente der Kohlenstoffverbindung im kritischen Punkte.

Zweite Komponente	t_M	C_M	Beobachter
Phenol	67	9	<i>Alexejew, Rothmund, u. a.</i>
Anilin	167	15	<i>Alexejew</i>
Anilinphenolat ³⁾	140	6	"
o-Kresol	163	10	<i>Sidgwick</i> ⁴⁾
m-Kresol	147	8	"
p-Kresol	143	7	"
m-Nitrophenol	99	8	"
p-Nitrophenol	93	7	<i>Sidgwick, Timmermans</i> ⁵⁾
Nitrobenzol	244	12	<i>Campetti und del Grosso</i> ⁶⁾
o-Nitrotoluol	262	13	" " "
Diphenylamin	305	10	" " "
Propionitril	113	24	<i>Rothmund</i>
Bernsteinsäurenitril . . .	55	20	<i>Schreinemakers</i> ⁷⁾
Furfurol	123	17	<i>Rothmund</i>
Acetylaceton	88	19	"
Phenylhydrazin	57	8	<i>Blanksma</i> ⁸⁾
Sek. Butylalkohol	114	12	<i>Alexejew, Timmermans</i>
Isobutylalkohol	131	12	" "
α -Nitrosopiperidin	150	11	<i>Flaschner</i> ⁹⁾
n-Buttersäure	— 2	12	<i>Timmermans</i>
Isobuttersäure	24	10	<i>Rothmund, Faucon</i> ¹⁰⁾
Benzoesäure	115	7	<i>Alexejew</i>
Salicylsäure	87	5	<i>Alexejew, Flaschner</i>
o-Nitrobenzoesäure	52	6	<i>Flaschner und Rankin</i> ¹¹⁾
m-Nitrobenzoesäure	107	6	" " "
o-Amidobenzoesäure	78	7	" " "

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 59, 1910. — ²⁾ Nur der Teil der Kurve an der C'O₂-Seite wurde bestimmt. — ³⁾ Diese Verbindung dissoziiert schon bei ihrem Schmelzpunkt so stark, daß man die wässrige Lösung wohl als ternäres Gemisch betrachten muß. — ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **107**, 1202, 1915. — ⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 185, 1907. — ⁶⁾ Nuovo Cimento (6) **6**, 2, 379, 1913. — ⁷⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 418, 1897. — ⁸⁾ Chem. Weekbl. **7**, 417, 1910. — ⁹⁾ Journ. Chem. Soc. **95**, 668, 1909. — ¹⁰⁾ Ann. chim. phys. (7) **19**, 70, 1910. — ¹¹⁾ Sitzungsber. Akad. Wien **118**, II B, 695, 1909.

Zweite Komponente	t_M	C_M	Beobachter
o-Toluylsäure	158	8	Flaschner, Sidgwick
m-Toluylsäure	160	8	" "
p-Toluylsäure	158	8	" "
o-Chlorbenzoesäure	126	6	" "
m-Chlorbenzoesäure	143	6	" "
p-Methoxybenzoesäure	138	6	" "
Acetylsalicylsäure	89	5	" "
Dinitrobenzoesäure	124	5	" "



An der Wasserseite liegen die Kurven einander so nahe, daß sie in der Zeichnung nicht zu unterscheiden sind. — Die gestrichelten Linien A und C sind die Durchmesser der Kurven für Äthylpiperidin und Kollidin.

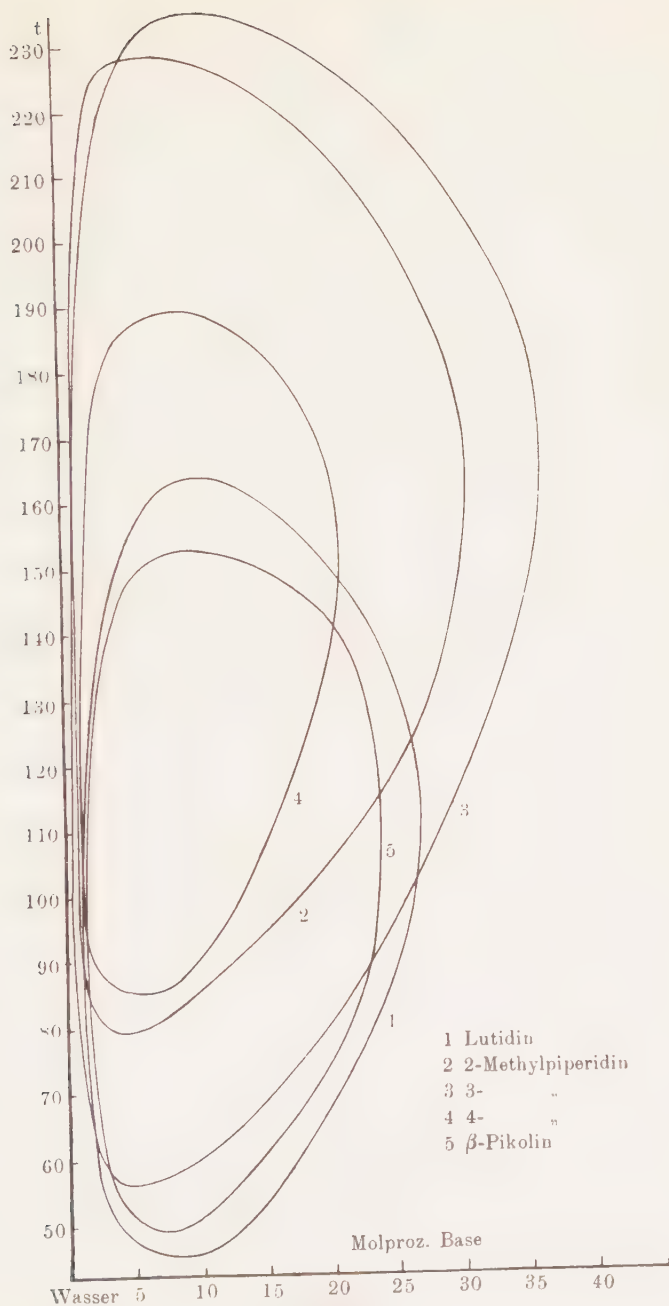


Fig. 90.

In Fig. 89 sind die Löslichkeitskurven der Gemische von Wasser mit organischen Basen mit unteren kritischen Punkten nach *E. Büchner* angegeben und in Fig. 90 nach derselben Quelle die von *Hudson*¹⁾

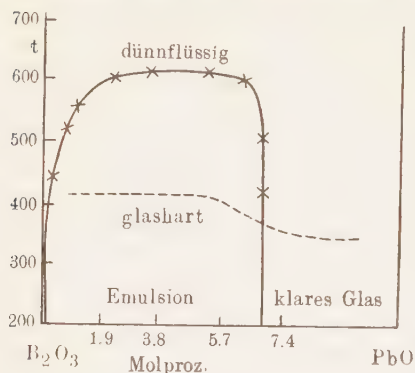


Fig. 91.

und *Flaschner*²⁾ bestimmten in sich geschlossenen Löslichkeitskurven.

Bis zu dem glasartig isotropen Zustande kann die Löslichkeitskurve zweier Flüssigkeiten verfolgt werden. Löst man in flüssigem Borsäureanhydrid Bleioxyd und kühlt die Schmelze ab, so teilen sich die PbO-armen Schmelzen bei bestimmten Temperaturen, und beim Erhitzen wurden sie bei der betreffenden Temperatur

wieder klar. Die Kurve, die das Gebiet der trüben Zustände umschließt, ist in Fig. 91 wiedergegeben.

Die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Schichten kann bis in das Gebiet hochviskoser Zustände verfolgt werden, an ihrer Grenze mit dem glasharten, hört die Entmischung auf, weil die Beweglichkeit der Moleküle aufhört und dann ihre Vereinigung zu Tröpfchen nicht mehr möglich ist³⁾.

4. Der Einfluß geringer Zusätze auf die Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ineinander.

Durch Zusatz eines nicht flüchtigen Stoffes zu einer Flüssigkeit wird ihr Dampfdruck erniedrigt und dadurch auch ihre Löslichkeit in einer zweiten Flüssigkeit, in der sich der Zusatz nicht merklich löst. Nach *Nernst* gelten für die relative Dampfdruckerniedrigung und die relative Löslichkeitserniedrigung dieselben Gesetze.

Setzt man zu einem Gemenge beider Schichten von Phenol und Wasser Naphthalin, das sich im Wasser nicht löst, so wird die Löslichkeit des Phenols im Wasser verkleinert werden, oder setzt man zu jenen Schichten ein Salz, das sich in Phenol nicht löst, so wird die Löslichkeit des Wassers im Phenol abnehmen. Wenn die Löslichkeit verkleinert wird, wird die Lösungstemperatur, bei der die eine Schicht von der

¹⁾ *Hudson*, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 113 1904.

²⁾ *Flaschner*, Journ. Chem. Soc. **95**, 668, 1909.

³⁾ *W. Gürtler*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 225, 1904.

anderen gerade gelöst wird, erhöht. Besonders groß ist der Einfluß von Zusätzen auf die Temperatur des kritischen Punktes. Die molare Erhöhung der kritischen Temperatur durch geringe Zusätze kann die molare Siedepunkterhöhung um das 100fache übertreffen.

Wenn sich der Zusatz in beiden Flüssigkeitsschichten löst, so kann durch ihn die Mischungslücke stark verkleinert werden. Durch Zusatz kleiner Mengen von Natriumoleat können Phenol und Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur in allen Verhältnissen löslich gemacht werden. Lösungen von Phenol oder Kresol in Seifenwasser werden unter dem Namen Lysol als Desinfektionsmittel gebraucht¹⁾.

Die Veränderung der Lösungstemperatur durch Zusätze hat man zum Nachweis geringer Beimengungen benutzt. Die Lösungstemperatur der Mischungen von wasserfreiem Alkohol mit Paraffinöl wird durch sehr geringe Mengen Wasser sehr stark erhöht. Sie nimmt durch Zusatz von 1 Proz. Wasser von 92° auf 97° zu²⁾. Die Lösungstemperatur von Butter und Alkohol mit 99,1 Proz. liegt im Mittel bei 54°, während sie beim Ersatz der Butter durch Margarine auf 78° steigt³⁾. Auch zur Bestimmung des Nitroglycerins im Dynamit läßt sich die Bestimmung der Lösungstemperatur verwenden.

Die Löslichkeitserniedrigung durch Zusatz eines dritten Stoffes kann sich sogar bei Flüssigkeitspaaren geltend machen, die sich in allen Verhältnissen miteinander mischen. Eine Lösung von 39,1 Proz. Propylalkohol in Wasser zerfällt durch Zusatz von KCl in einem gewissen Temperaturintervall in zwei Schichten. Nach Zusatz von 6,6 g KCl zu 100 g dieser Lösung ist die Mischung zwischen 37 und 59° heterogen³⁾. Eisen und Schwefeleisen mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen, ein Zusatz von FeO und Silikaten bewirkt aber eine weitgehende Entmischung.

5. Das *ptx*-Modell.

*E. H. Büchner*¹⁾ hat die Resultate seiner Untersuchungen und die von *van der Waals*, *Kohnstamm* und *Timmermans* über das Verhalten der nicht in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten bis über die kritischen Temperaturen der beiden Komponenten zusammengefaßt. Es liegt außerhalb des Planes dieses Lehrbuches, den hier auftretenden, zum Teil recht verwickelten Erscheinungen im einzelnen nachzugehen.

¹⁾ *Rothmund*, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 159. Leipzig 1907.

²⁾ *L. Crismer*, Bull. Soc. chim. de Belg. 18, 100, 1904.

³⁾ *J. Timmermans*, Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 129, 1907.

⁴⁾ *E. H. Büchner*, Die heterogenen Gleichgewichte von *Roozeboom* II, 2, 95—128. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1918.

Nur ein kurzer Überblick über das p t x -Modell für den Fall eines unteren kritischen Punktes in den Flüssigkeitsgemischen sei gegeben.

Stellt man eine Reihe von p x -Diagrammen in richtigen Abständen auf der t -Achse auf, so erhält man eine Übersicht über die Zustandsräume, in denen zwei Phasen existieren, und über den Verlauf der Dreiphasenfläche (Fig. 92). Bei tieferen Temperaturen sind die beiden flüssigen Komponenten in allen Verhältnissen mischbar, bei höheren tritt die Mischungslücke auf. Das p x -Diagramm unterhalb des unteren kritischen Punktes M' gibt die Kurven des Beginns und des Endes der Kondensation der Dampfmischungen an.

Bei der Temperatur des unteren kritischen Punktes M' tritt auf der Kurve des Beginns der Kondensation ein Knick im Punkte M'' auf, weil der Druck über den flüssigen Mischungen der einen Reihe bis zur entstehenden Mischungslücke sich nach einem anderen Gesetz mit x ändert als der Druck über den flüssigen Mischungen jenseits der Mischungslücke. Bei dieser Temperatur ist also der Dampf M'' mit den beiden kritischen Schichten M' im Gleichgewicht.

Bei der Temperatur des Schnittes 2 hat sich die Differenz in der Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten vergrößert und die der Zusammensetzungen des Dampfes und der A -reicheren Schicht verkleinert. Bei weiter wachsender Temperatur verkleinert sich diese Differenz noch mehr, bis sie im Punkte O verschwindet. Hier wird der Dampf mit der A -reicheren Flüssigkeitsschicht identisch. Der Punkt O wird bei einer Temperatur liegen, die höher ist als die des kritischen Punktes K_1 der Komponente A . Die Kurve K_1O ist also die kritische Kurve, welche durch die Reihe kritischer Punkte auf den Schlingen geht, welche die p x -Linien auf der A -Seite bei Temperaturen über der des Punktes K_1 haben. Die letzte Andeutung einer solchen Schlinge ist noch auf der p x -Linie des Punktes O zu erkennen.

Nachdem die A -reichere Flüssigkeit und der Dampf im Punkte O identisch geworden sind, ist die B -reichere Flüssigkeit nur noch mit dieser einen Phase im Gleichgewicht (Schnitte 4, 5 und 6). Der maximale Druck dieser Zweiphasensysteme steigt zuerst an, um dann auf den kritischen Punkt K_2 der Komponente B zu sinken. Da bei den x -Werten der maximalen Drucke auch die kritischen Punkte der betreffenden Mischungen liegen, so ist $M'K_2$ eine zweite kritische Kurve.

Ebenen parallel der xt -Ebene schneiden den kappenartigen Raum der heterogenen Zustände in in sich geschlossenen Kurven: SS' und $S_1S'_1$. Erhöht man bei unveränderlichem p die Temperatur der flüssigen Mischung S , so bildet sich aus ihr Dampf. Die Menge der Flüssigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet schließlich,

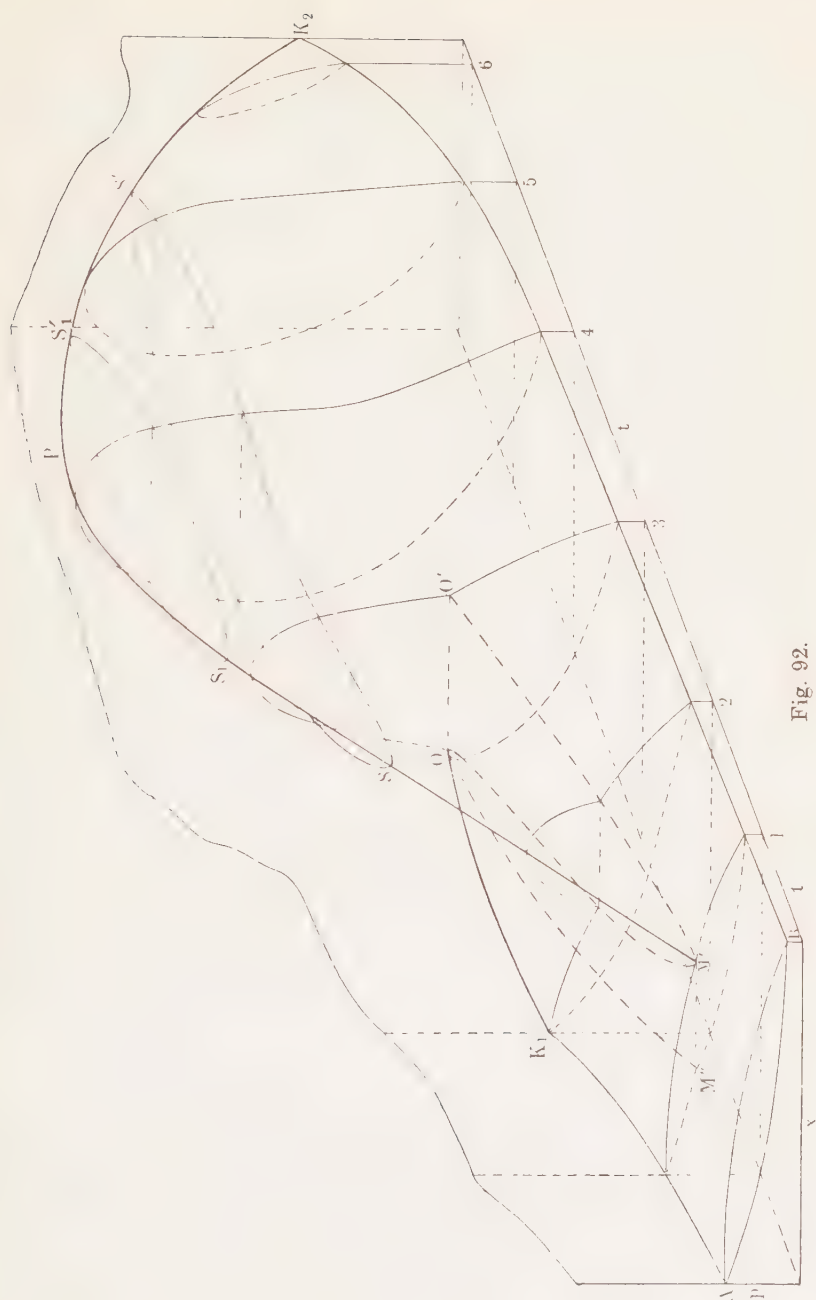


Fig. 92.

wenn der Zustandspunkt des Zweiphasensystems aus dem heterogenen Raum tritt.

Das Dreiphasengleichgewicht wird durch drei Äste einer Kurve $M''OM'O'$ beschrieben. Der Ast $M''O$ gibt den x -Wert des Dampfes, der Ast OM' den x -Wert der A -reicheren Flüssigkeit und der Ast $M'O'$ den der B -reicheren Flüssigkeit, die bei einem bestimmten pt -Wert miteinander im Gleichgewicht sind. Da die Kurve $M''OM'O'$ in einer Zylinderfläche verläuft, so fallen ihre drei Äste bei der Projektion auf die pt -Ebene zusammen, diese Projektion ist die Dreiphasenkurve. Zur Bestimmung der p - und t -Koordinaten der Dreiphasenkurve braucht man nur eine Mischung zu untersuchen, deren x -Wert zwischen die der Punkte O und M' fällt. Bringt man eine solche Mischung in das Glasrohr des Cailletetapparates, so kann man sich von der Zahl der Phasen durch unmittelbare Besichtigung bei verschiedenen Werten von p und t vergewissern. Ist die Mischung in das Dreiphasengebiet gelangt, so ändert sich bei unveränderter Temperatur während einer Volumenänderung der Druck nicht, solange drei Phasen vorhanden sind. Bei Volumenverkleinerung entsteht aus dem Dampf und der B -reicheren Flüssigkeit die A -reichere. Man kann also in dieser Weise die pt -Koordinaten der Dreiphasenkurve festlegen, und zwar vom kritischen Punkte M' bis zum kritischen Punkte O .

6. Die Ursachen der Entmischung.

Im kritischen Punkte wurden Dampf und Flüssigkeit miteinander in allen Verhältnissen mischbar. Da sie in diesem Punkte identisch werden, so müssen auch ihre inneren Drucke einander gleich werden.

Es wird also das Glied $\frac{a}{v^2}$ der Gleichung von *van der Waals* im kritischen Punkte für den Dampf und die Flüssigkeit denselben Wert annehmen. Dieses Glied plus dem äußeren Druck soll den inneren Druck oder Binnendruck im Dampf und der Flüssigkeit angeben.

Zwei Flüssigkeiten haben die Binnendrucke K_1 und K_2 , die eine Folge der Attraktion ihrer Moleküle aufeinander sind. Die beiden verschiedenen Molekülararten üben in einer Mischung außerdem noch die Attraktion (K_{12}) aufeinander aus. In einer homogenen Mischung zweier Flüssigkeiten wird ein Binnendruck herrschen, der aus den partiellen Binnendrucken beider Komponenten (K_1) und (K_2) sowie (K_{12}) besteht. Diese drei Teilstücke der Binnendrucke einer Mischung sind Funktionen ihrer Zusammensetzung und Temperatur.

Die Kraft, die sich der Mischung zweier Flüssigkeitsschichten widersetzt, beträgt pro 1 qcm der Oberflächenschicht $(K_1) + (K_2)$ kg

und die Kraft, welche die beiden Schichten zu vereinigen strebt, $2(K_{12})$ kg; denn die eine Schicht übt auf die andere die Kraft (K_{12}) aus und diese auf die erste dieselbe Kraft.

Um 1 Mol der einen Schicht in die andere zu bringen, muß sich die Oberfläche um eine Strecke $\frac{V}{O}$ verschieben, wo V das Volumen pro Mol und O ihre Oberfläche sind. Die Arbeit gegen die inneren Kräfte bei dem Übergang von 1 Mol der einen Schicht in eine große Menge der anderen wird also betragen:

$$\frac{V}{O} O [(K_1) + (K_2) - 2 (K_{12})].$$

Wenn die beiden Schichten sich nicht mischen, ist diese Arbeit positiv, also $(K_1) + (K_2) > 2 (K_{12})$, und wenn sie sich mischen, ist $(K_1) + (K_2) < 2 (K_{12})$.

Auf dieser Grundlage hat *van der Waals*¹⁾ eine ausführliche Theorie der Entmischung zweier Flüssigkeiten entwickelt. Auf welchem Wege die tx -Funktionen von (K_1) , (K_2) und (K_{12}) zu ermitteln sind, um die Theorie zu prüfen, darauf geht sie nicht ein. Es scheint möglich, diese Prüfung auf folgendem Wege zu versuchen. Der innere Druck in einer Lösung K_x läßt sich nach den vom Verfasser²⁾ angegebenen Methoden ermitteln. Solange K_x größer ist als der mittlere aus den Binnendrucken beider Komponenten berechnete Binnendruck $(1-x) K_1 + x K_2$, mischen sich die beiden Komponenten, wird der innere Druck K_x der Lösung kleiner als der mittlere aus den Binnendrucken der Komponenten berechnete Binnendruck, so entmischen sie sich. In Fig. 93 schneidet die Kurve K_x die Gerade $(1-x) K_1 + x K_2$, die diesen Schnittpunkten entsprechenden Konzentrationen x_1 und x_2 sollen die der beiden miteinander gesättigten Schichten angeben.

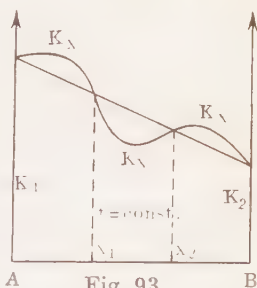


Fig. 93.

III. Die Kristallisation binärer Flüssigkeitsgemische.

Die Kristallisation binärer Flüssigkeitsgemische hat vielfache Anwendungen in der Legierungskunde, in der Mineralogie und Petrographie, weil die Struktur der bei der Kristallisation erhaltenen Konglomerate

¹⁾ Lehrbuch der Thermodynamik *van der Waals* und *Kohnstamm* II, S. 194–480. Leipzig, J. A. Barth, 1912.

²⁾ Die Eigenschaften und inneren Kräfte der Lösungen. Leipzig, L. Voss, 1907.

durch die Vorgänge bei der Kristallisation bestimmt wird. Die Gleichgewichtslehre gibt also die Vorgeschichte der von der Technik verwandten Konstruktionsmaterialien, wie die der Kohlenstoffstähle, des Gußeisens, der Messing- und Bronzearten usw.

Da der Dampfdruck vieler Stoffe bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes sehr gering ist, so sind bei diesen Temperaturen die Dampfmengen, die sich aus binären Schmelzen unter dem Luftdruck entwickeln, sehr gering, und daher auch die durch sie verursachten Konzentrationsänderungen. Die folgenden Diagramme beziehen sich auf einen unveränderlichen Druck, der den höchsten Dampfdruck des Diagramms übertrifft. Eine genauere Angabe dieses Druckes ist nicht nötig, da der Einfluß von einigen Atmosphären auf die Lage der Gleichgewichtskurven oder Punkte innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen liegt.

A. In den kristallisierten Konglomeraten treten nur die Kristalle der beiden Komponenten und die ihrer Verbindungen auf.

Mischkristalle bilden sich nicht.

1. Die flüssigen Komponenten sind in allen Verhältnissen miteinander mischbar und bilden keine Verbindung.

In Fig. 94 sind C und D die Schmelzpunkte der Komponenten A und B . Durch Zusatz von B zu flüssigem A wird die Gleichgewichtstemperatur der A -Kristalle mit der Lösung immer erniedrigt, wenn die A -Kristalle sich ohne B -Gehalt aus der Schmelze ausscheiden.

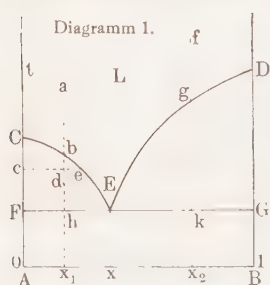


Fig. 94.

Analoges gilt für den Schmelzpunkt der B -Kristalle. Daher geht von jedem Schmelzpunkt der Komponenten eine Gleichgewichtskurve der beiden Kristallarten zu tieferen Temperaturen. Diese beiden Kurven geben die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur der betreffenden Kristallart von der Konzentration x der Lösung oder umgekehrt die Abhängigkeit der Konzentration x von der Temperatur. Sie können also als Kurven der Gefrierpunktserniedrigung oder als Löslichkeitskurven, die sich bis zum Schmelzpunkt der sich lösenden Kristalle erstrecken, aufgefaßt werden. Da beide Kurven nach tieferen Temperaturen gehen, so werden sie sich schneiden. In diesem Schnittpunkt ist die Lösung sowohl an A - als auch an B -Kristallen gesättigt. Der Schnittpunkt E ist der eutektische Punkt.

Der Schnittpunkt E ist der eutektische Punkt.

Die Kristallisationsbahn einer Lösung oder Schmelze x_1 ist folgende. Durch Ausscheidung von A bei der Abkühlung änderte sich t und x auf dem Kurvenstück bE , bis die Konzentration des Punktes E erreicht ist. Dann beginnt auch die Bildung von B -Kristallen, und der B -reicher gewordene Rest der Schmelze spaltet sich bei Wärmeentziehung in A - und B -Kristalle bei unveränderlicher Temperatur. Die Horizontale $FE G$ ist der geometrische Ausdruck dieser Reaktion, da auf ihr abzulesen ist, daß 1 Mol der Schmelze E sich in x Mol B -Kristalle und in 1 Mol A -Kristalle spaltet. Analog ist die Kristallisationsbahn einer Schmelze mit dem B -Gehalt x_2 .

Die Temperatur des Punktes E ist eine Grenztemperatur, unter ihr ist in Anwesenheit von A - und B -Kristallen eine Lösung nicht beständig, und da aus allen Mischungen von A bis B sich zum Schluß immer die eutektische Mischung bildet, so ist die Horizontale FED auch die Grenzlinie des Zustandsfeldes, auf dem die Gemenge beider Kristallarten beständig sind. Während die A -Kristalle beim Erwärmen bei der Temperatur C und die B -Kristalle bei der Temperatur D zu schmelzen beginnen, beginnen ihre Gemenge bei einer viel tieferen Temperatur, bei der des Punktes E zu schmelzen. Nur wenn die Zusammensetzung des Gemenges dem x -Wert des Punktes E entspricht, werden die Temperaturen des Beginns und des Endes des Schmelzens zusammenfallen, sonst wird sich das Schmelzen in einem Temperaturintervall vollziehen. Ein unscharfer Schmelzpunkt gilt nicht mit Unrecht dem Präparator als Hinweis auf Beimengungen in seinem Präparat. Allerdings darf man nicht umgekehrt behaupten, daß, wenn das Schmelzen sich scharf vollzieht, das Präparat als ein chemisch homogener Körper anzusprechen ist, denn auch Kristallgemenge von der eutektischen Zusammensetzung zeigen bei kleinen Korngrößen scharfe Schmelzpunkte.

Die beiden Kurven CE und DE sowie die Horizontale $FE G$ sind die Grenzlinien von vier Zustandsfeldern. In den drei Zweiphasenfeldern sind die Konoden Parallele zur x -Achse. Ihre Schnittpunkte mit einer t -Achse und einer der Grenzkurven des Flüssigkeitsfeldes geben die Zusammensetzung der bei der Temperatur der Konode im Gleichgewicht befindlichen beiden Phasen an. Bringt man ein Gemenge von A - und B -Kristallen x_1 auf die Temperatur des Punktes d , so entstehen zwei Phasen, deren Zusammensetzung durch die Punkte c und e bestimmt sind. Bringt man die flüssige Mischung x_1 auf dieselbe Temperatur, so entstehen dieselben Phasen. Die Menge der A -Kristalle wird sich zu der der Flüssigkeit e verhalten wie ed zu dc (s. die Hebelbeziehung S. 65).

Die Menge des Eutektikums wird sich in Abhängigkeit von x , gleichgültig, in welchem Konzentrationssystem x ausgedrückt wird, in Molenbrüchen oder in Gewichtsprozenten, linear mit x ändern, und

zwar vom Werte 1 bei der Konzentration des eutektischen Punktes E bis zum Werte 0 bei reinem A oder B . Könnte man also die Menge der eutektischen flüssigen Mischung bestimmen, die zu Ende der Kristallisation sich aus verschiedenen flüssigen Mischungen bildet, so könnte man durch Auftragen dieser Mengen als Senkrechte auf die x -Achse den x -Wert des Punktes E ermitteln. Zwei Gerade, die durch die Enden dieser Senkrechten gezogen werden, deren Längen proportional den Mengen des Eutektikums sind, müssen sich beim x -Wert des Punktes E schneiden. Wenn die A -Kristalle die B -Komponente nicht in sich aufnehmen, so muß diese Gerade bei $x = 0$ die x -Achse schneiden. Dadurch hat man eine Kontrolle für den x -Wert des Punktes E , der einerseits als Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven CE und DE bestimmt ist, und der sich andererseits als der x -Wert der maximalen Menge des Eutektikums ergibt. Schließlich würde die mikroskopische Untersuchung der kristallisierten Konglomerate eine dritte Kontrolle ermöglichen, da das Konglomerat mit dem x -Wert von E nur aus dem Eutektikum besteht, während die Konglomerate benachbarter Zusammensetzung außer dem Eutektikum primär gebildete A - oder B -Kristalle enthalten, die in der Regel sowohl vom Eutektikum als auch voneinander leicht zu unterscheiden sind.

Zur Ausarbeitung des t, x -Diagramms nimmt man in der Regel für eine Reihe von Schmelzen, deren Zusammensetzung sich um je 10 Gewichtsprocente ändert, die Abkühlungskurven auf. Man beobachtet mittels eines thermometrischen Apparates die Temperaturen der sich abkühlenden Schmelze in Abhängigkeit von der Zeit. Eine solche Abkühlungskurve gibt Fig. 95 wieder. Auf dem Kurventeil ab erfolgt die Abkühlung der Schmelze, bei b setzt die Ausscheidung einer Kristallart ein, durch das Freiwerden ihrer Lösungswärme wird die Abkühlung verzögert. Bei der Temperatur des Punktes c ist die Schmelze an beiden Kristallarten gesättigt, es erfolgt die eutektische Kristallisation bei unveränderter Temperatur von c bis f . Dann aber beginnt die Temperatur zu sinken, zuerst langsam, dann schneller. Dieses Sinken pro Zeiteinheit erreicht im Wendepunkt d ein Maximum und nimmt dann ab. An der Grenzfläche der Kristalle und ihrer Schmelzen muß wie bei den Komponenten so auch beim Eutektikum die Gleichgewichtstemperatur herrschen, wenn die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit größer als 3 mm pro Minute ist. Die unveränderte

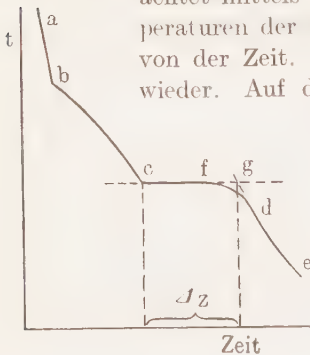


Fig. 95.

pro Zeiteinheit erreicht im Wendepunkt d ein Maximum und nimmt dann ab. An der Grenzfläche der Kristalle und ihrer Schmelzen muß wie bei den Komponenten so auch beim Eutektikum die Gleichgewichtstemperatur herrschen, wenn die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit größer als 3 mm pro Minute ist. Die unveränderte

Temperatur von *c* bis *f* (Fig. 95) beweist, daß die Kristallisationswärme bei hinreichender Kristallisationsgeschwindigkeit genügt, die Temperatur des ganzen Systems eine Zeitlang unverändert zu erhalten. Es fragt sich, warum zum Schluß der Kristallisation die Temperatur nicht mit maximaler Geschwindigkeit abfällt, sondern diese erst bei erheblich tieferer Temperatur auftritt. Die Verfolgung des Vorganges der Kristallisation gibt hierüber Aufschluß. In Fig. 96 bedeute *b* den

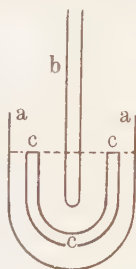


Fig. 96.

thermometrischen Apparat, *aa* den Tiegel, in dem sich die Schmelze befindet. Die Kristallisation beginnt an den Stellen, die am meisten Wärme verlieren, also an den Wänden des Tiegels. Von diesen aus wachsen die Kristalle mehr oder weniger dicht gedrängt in die Schmelze. Aber auch durch den thermometrischen Apparat findet ein Wärmeverlust nach außen hin statt, daher umkleidet sich auch dieser mit einer Kristallkruste, und die Grenze zwischen ihm und der Schmelze rückt immer weiter vom Thermometer ab. Der Rest der Schmelze kristallisiert daher in einem Raume, dessen Querschnitt *ccc* ist. Je besser die Wärmeleitung der Kristalle ist, desto später erfolgt das Absinken der vom thermometrischen Apparat angegebenen Temperatur. Die Temperatur des Wendepunktes der Fig. 95 ist die, bei der der letzte Rest der Schmelze eben kristallisiert ist. Wäre die Grenzfläche zwischen den Kristallen und ihrer Schmelze nicht vom Thermometer abgerückt, so wäre der maximale Abfall der Temperatur schon im Punkte *g* eingetreten. Dieser Punkt ist der Schnittpunkt des nach höheren Temperaturen hin verlängerten Kurvenstückes *ed* und der verlängerten Horizontalen *cf*. Die Länge *cg* oder die

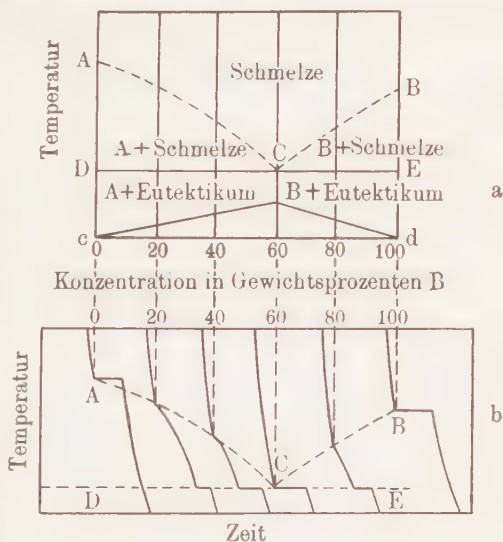


Fig. 97.

ihr entsprechende Zeit Δz ist ein Maß für die Menge des Eutektikums, wenn die Abkühlungskurven aller Schmelzen unter genau denselben Bedingungen aufgenommen werden.

In Fig. 97 sind auf der Temperatur-Zeit-Ebene eine Reihe von Abkühlungskurven von Schmelzen verschiedener Zusammensetzung dargestellt. Die Temperaturen der ersten Knicke der Abkühlungskurven sind auf die x - t -Ebene übertragen. Die Werte von Δz , der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation, sind in Abhängigkeit von x dargestellt und durch ihre Endpunkte sind zwei Gerade gelegt, die sich beim x -Wert des eutektischen Punktes C schneiden.

Die Form der Abkühlungskurven steht mit der Fläche des Wärmeinhalts in nächster Beziehung. Denkt man sich auf der x - t -Ebene für

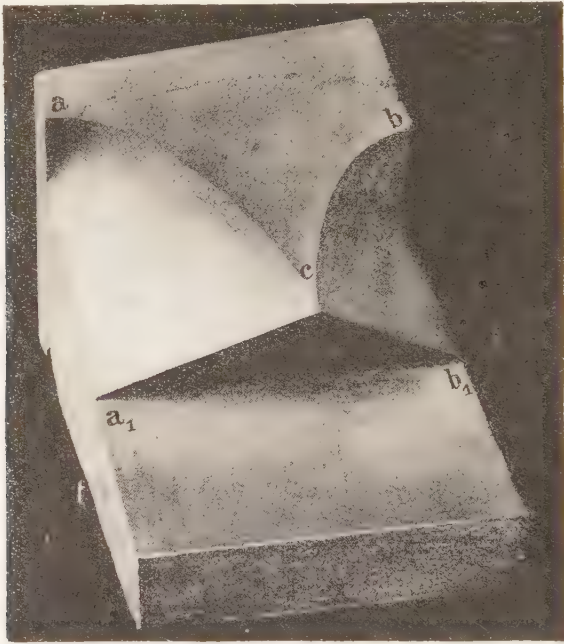


Fig. 98 a.

$p = \text{const.}$ Senkrechte aufgetragen, deren Längen dem Wärmeinhalt in jedem x - t -Punkt proportional sind, so erhält man die Fläche des Wärmeinhalts (Fig. 98a). Zu ihrer Konstruktion gehen wir von den Linien des Wärmeinhalts der beiden Komponenten aus. Der Wärmeinhalt Q wächst linear mit der Temperatur an, wenn die spezifische Wärme $\frac{dQ}{dt}$ unabhängig von der Temperatur ist. Da die spezifische Wärme der Schmelze größer ist als die der Kristalle, so ist die Linie des Wärmeinhaltes der Schmelze steiler zur t -Achse geneigt als die

des Wärmehaltes der Kristalle. Im Schmelzpunkt tritt die Aufnahme der Schmelzwärme ein und daher ein sprunghaftes Anwachsen des Wärmehaltes von der Linie der Kristalle zu der der Flüssigkeit. Der Wärmehalt der Gemenge aus A - und B -Kristallen ändert sich bei $t = \text{const.}$ linear mit dem x -Wert des Gemenges. Man erhält daher die Wärme- fläche der Gemenge beider Kristallarten, wenn man eine Gerade, die auf den beiden Qt -Linien der Kristalle von A und B liegt, in der Weise gleiten läßt, daß ihre Projektion auf die xt -Ebene immer parallel zur x -Achse verläuft. Der Wärmehalt der flüssigen Mischungen braucht sich nicht linear mit x zu ändern, doch sind die Abweichungen vom linearen Verlauf für unsere Zwecke unbedeutend. Wenn der Wärmehalt der flüssigen Mischungen linear von x abhängt, so kann man sich ihre Wärme- fläche wie die der Kristallgemenge entstanden denken.

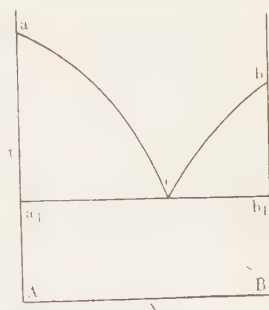


Fig. 98 b.

Projiziert man von der xt -Ebene die beiden Löslichkeits- oder Schmelzkurven ac und bc auf die Fläche der flüssigen Mischungen (Fig. 98a), und läßt eine Gerade, die einerseits auf der Phasenkurve ac , andererseits auf der Qt -Linie der A -Kristalle liegt, so gleiten, daß sie der Qc -Ebene immer parallel bleibt, so beschreibt sie eine Regelfläche a_1ca , welche den Wärmehalt der Gemenge von A -Kristallen mit ihren gesättigten Lösungen wiedergibt. Denn bei $t = \text{const.}$ muß sich der Wärmehalt der Gemenge von A -Kristallen mit den an ihnen gesättigten Lösungen linear mit x ändern. In derselben Weise entsteht die Wärme- fläche $cbcb_1$ der Gemenge von B -Kristallen mit den an diesen gesättigten Lösungen. Die Abstände der Seiten ca_1 und cb_1 des Dreiecks a_1cb_1 geben die Änderungen des Wärmehaltes bei der eutektischen Temperatur bei der Kristallisation oder beim Schmelzen wieder.

Aus der Wärme- fläche ist zu erschen, daß auf der Abkühlungskurve einer Mischung im allgemeinen zuerst ein Knick bei der Temperatur der Ausscheidung von A - oder B -Kristallen liegen wird, und daß einer verzögerten Abkühlung ein Haltepunkt bei der eutektischen Temperatur folgen wird. Nur die Abkühlungskurven der beiden Komponenten und die der eutektischen Mischung weisen je einen Haltepunkt auf.

Mit der thermischen Vorgeschichte eines Konglomerats steht im engsten Zusammenhang seine Struktur, sein Feingefüge. Das Eutektikum besitzt ein außerordentlich feines Gefüge, die Korngröße seiner beiden Kristallarten ist häufig 100mal kleiner als die der primär ge-

bildeten. Die primär gebildeten *A*- oder *B*-Kristalle sind vom Eutektikum umgeben. Bei Legierungen ist das Gefüge des Eutektikums besonders deutlich zu erkennen, das hier in reflektiertem Lichte beobachtet wird. Bei der Untersuchung eines Dünnschliffes ist das Feingefüge des Eutektikums in der Regel nicht so deutlich zu sehen, weil die Herstellung eines Dünnschliffes von der Dicke eines Kristalles des Eutektikums schwierig ist. Bei der Untersuchung dickerer Schichten in durchfallendem Lichte überdecken sich die Bilder mehrerer Kristallite.

Der Zusammenhang zwischen der thermischen Entstehungsgeschichte eines Konglomerats und seinem Feingefüge ist so wichtig,

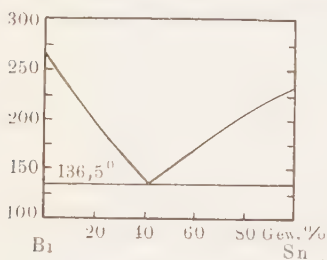


Fig. 99.

daß dieser Zusammenhang an einem Beispiel erläutert werden muß. In Fig. 99 ist das Zustandsdiagramm der Bi-Sn-Legierungen ein wenig idealisiert wiedergegeben, indem nicht darauf Rücksicht genommen ist, daß Bi, aus Sn-haltigen Schmelzen kristallisierend, 2 Proz. Sn in sich aufnimmt, und daß Sn, aus Bi-haltigen Schmelzen kristallisierend, 3 Proz. Bi aufnimmt. Die

Feinstruktur der Legierungen ist in 100facher Vergrößerung durch die Photographien Fig. 100 a bis f wiedergegeben. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß eine Legierung mit 10 Proz. Sn zuerst Bi-Kristalle ausscheidet, und daß sie, nachdem durch diese Ausscheidung die Schmelze die eutektische Konzentration von 42 Proz. Sn angenommen hat, als Eutektikum unter gleichzeitiger Bildung von Bi- und Sn-Kristallen erstarrt. Diesem Vorgange entspricht das Feingefüge der Fig. 100a. Die großen Bi-Kristalle sind nach dem Ätzen mit Salzsäure blank geblieben. Zwischen ihnen findet sich eine feinkörnige Masse, bestehend aus dunkel geätztem Sn und hellem Bi, das Eutektikum. Es entsteht hier der Eindruck, als ob das Eutektikum sich zuerst gebildet hat und dann erst das Bi, da das Eutektikum von den Bi-Kristallen umschlossen erscheint. Wir haben aber hier nur einen Schnitt durch ein räumliches Gebilde vor uns, in dem die Bi-Kristalle sehr wohl durch dickere oder dünnere Schichten des Eutektikums getrennt sein können. Wächst der Sn-Gehalt, so werden sich die Bi-Kristalle verkleinern, die Menge des Eutektikums wird sich vergrößern, und man wird deutlich erkennen, daß die Bi-Kristalle sich zuerst ausgeschieden haben. Fig. 100b entspricht ganz diesen Erwartungen. Die folgende Legierung enthält nur 2 Proz. mehr Bi als das Eutektikum; man findet dementsprechend geringe Mengen von primär ausgeschiedenem Bi,

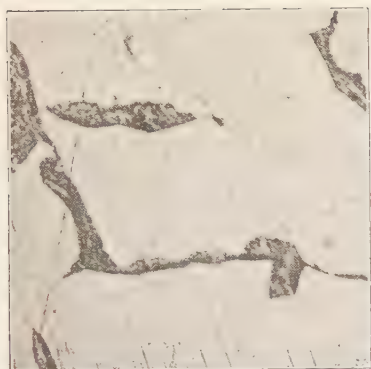


Fig. 100a. 10 Proz. Sn.



Fig. 100b. 30 Proz. Sn.



Fig. 100c. 40 Proz. Sn.



Fig. 100d. 50 Proz. Sn.

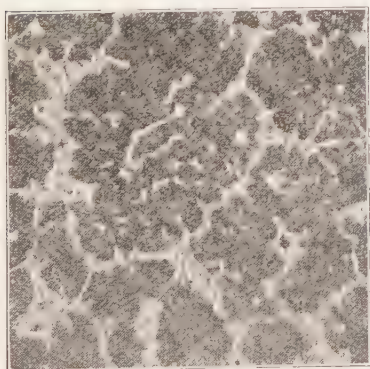


Fig. 100e. 70 Proz. Sn.

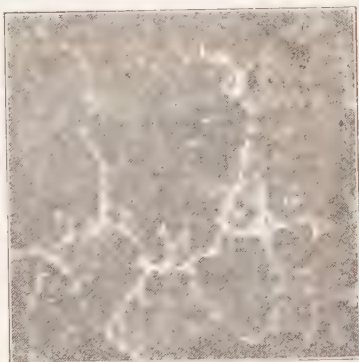


Fig. 100f. 90 Proz. Sn.

Schliffbilder von Bi—Sn—Legierungen.
 Ätzmittel: HCl. Vergrößerung: 100fach.

umgeben vom Eutektikum. Das primär ausgeschiedene Bi erscheint auf Fig. 100c in Form dreistrahligter Sterne. Auf dem nächsten Schliffbilde, dem der Legierung mit 50 Proz. Sn, ist das Auftreten einer neuen, primär gebildeten Kristallart zu erwarten. Diese wird dunkler geätzt sein als das Eutektikum, da Sn von Salzsäure schneller angegriffen wird als Bi. Das trifft auch zu (Fig. 100d), überraschend ist nur, daß die primär ausgeschiedenen Sn-Dendrite nicht von Ebenen, sondern von gekrümmten Flächen begrenzt sind. Der Grund hierfür ist in der Weichheit des Sn über 100° zu suchen. Die Oberflächenspannung überwiegt hier die Festigkeit und daher runden sich die Äste der Dendrite ab. Das Schliffbild (Fig. 100e) der Legierung mit 70 Proz. Sn zeigt, wie zu erwarten, eine starke Vermehrung der dunkel geätzten Sn-Kristallite, und auf dem Schliffbilde der Legierung mit 90 Proz. Sn tritt das Eutektikum hauptsächlich in Form von hellen Säumen an den Sn-Kristalliten auf (Fig. 100f).

Kryohydrate.

Kühlt man die Lösung eines Salzes in Wasser ab, so kann je nach der Konzentration des Salzes zuerst Salzabscheidung oder Eisbildung eintreten. Wenn der Salzgehalt der Lösung größer ist als der der eutektischen Lösung, so kristallisiert zuerst Salz, im anderen Falle Eis. Durch Ausscheidung eines der beiden Stoffe nähert sich die Konzentration der Lösung der eutektischen, und wenn diese erreicht ist, so kristallisiert das betreffende Eutektikum als ein feinkörniges Gemenge von Eis- und Salzkristallen. Da dieses durch einen konstanten Schmelzpunkt ausgezeichnet ist, nannte man früher das betreffende Eutektikum ein Kryohydrat und glaubte eine chemische Verbindung vor sich zu haben. Die mikroskopische Untersuchung der Kryohydrate gefärbter Salze hat aber gezeigt, daß die vermeintlichen Kryohydrate aus zwei Kristallarten in feiner Verteilung bestehen.

Mengt man das Pulver eines Salzes mit trockenem Schnee, so stellt sich in dem sich zum Teil verflüssigenden Gemenge die eutektische Temperatur her. Dadurch verfügt man über eine Reihe billiger Gemische zur Erreichung konstanter tiefer Temperaturen. Die Temperatur der Kältemischungen von Kochsalz und Kunsteis ist gewöhnlich höher als die betreffende eutektische Temperatur, weil das Eis sehr grobkörnig ist. Bei starkem Rühren des Gemenges kann sie bis zur eutektischen sinken, doch steigt sie leicht auf einen höheren, ziemlich stationären Wert an, weil an der Oberfläche des schmelzenden Eises nicht die eutektische Konzentration herrscht, sondern eine etwas salzärmere.

2. Die beiden Komponenten bilden eine Verbindung A_mB_n .

Im flüssigen Zustande sind die beiden Komponenten in allen Verhältnissen miteinander mischbar.

Unter diesen Bedingungen sind zwei Fälle zu unterscheiden. Die Verbindung kann total (kongruent) oder partiell (inkongruent) schmelzen. Im ersten Falle entsteht aus ihr eine Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung, im zweiten Falle eine B -ärmere Schmelze und B -Kristalle.

a) Die Verbindung schmilzt total oder kongruent.

Betreffs der Wirkung eines sehr geringen Zusatzes der Komponenten zur Schmelze auf ihre Gleichgewichtstemperatur mit den Kristallen besteht, wie wir gesehen haben, zwischen der Verbindung und ihren Komponenten ein wesentlicher Unterschied. Der erste Zusatz einer Komponente zum Gemenge von Schmelze und Kristallen der anderen Komponente erniedrigt die Temperatur dieses Gleichgewichtes um einen bestimmten endlichen Betrag $\frac{dt}{dx} = a$, den Grenzwert der Gefrier-

punktserniedrigung für unendliche Verdünnung. Der erste Zusatz einer Komponente zu ihrer Verbindung erniedrigt aber die Gleichgewichtstemperatur der Verbindung mit ihrer Schmelze nicht, $\frac{dt}{dx} = 0$.

Dieser wesentliche Unterschied zwischen einer Verbindung und einer Komponente ist in folgender Weise atomistisch zu deuten. In der Schmelze der Verbindung befinden sich neben den Molekülen A_mB_n auch die durch Dissoziation aus diesen entstandenen A - und B -Moleküle. Ein Zusatz von A - oder B -Molekülen zu jener Schmelze wird, weil durch sie die Dissoziation zurückgedrängt wird, die Konzentration des Zusatzes weniger beeinflussen als derselbe Zusatz zur Schmelze einer Komponente, in der nicht ein Teil des Zusatzes infolge von Zurückdrängung einer Dissoziation verschwindet. Je kleiner der Zusatz ist, um so größer wird der Unterschied in den $\frac{dt}{dx}$ -Werten der Verbindung

und der Komponente. Während bei der Verbindung der $\frac{dt}{dx}$ -Wert bei Annäherung an den der Zusammensetzung A_mB_n entsprechenden x -Wert schnell abnimmt und bei diesem x -Wert sogar gleich Null wird, nimmt der $\frac{dt}{dx}$ -Wert einer Komponente bei kleinen x -Werten einen bei weiterer Abnahme von x unveränderlichen Wert an. Je stärker die Dissoziation in der Schmelze der Verbindung ist, desto flacher

wird die Schmelzkurve in der Nähe der Zusammensetzung $A_m B_n$ verlaufen. Da $\frac{dt}{dx} = 0$ ist bei der Zusammensetzung $A_m B_n$, so hat die Schmelzkurve bei dieser Zusammensetzung der Schmelze ein Maximum und nicht eine Spitze, die dem Schnittpunkte zweier sich schneidender Kurven entsprechen würde.

Die Schmelzkurve der Verbindung $A_m B_n$ muß die Schmelzkurven der A - und B -Kristalle schneiden, da sie ein Maximum hat. Diese Schnittpunkte sind zwei eutektische Punkte, weil ihre Schmelzen einmal an A - und an $A_m B_n$ -Kristallen und das andere Mal an diesen und an B -Kristallen gesättigt sind.

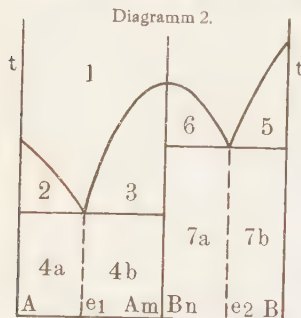


Fig. 101.

Fig. 101 gibt das so entstandene Zustandsdiagramm mit seinen sieben Zustandsfeldern an. Das Feld 1 ist das Flüssigkeitsfeld. Auf den Feldern 2, 3, 6 und 5 sind je eine Kristallart mit einer an ihr gesättigten Lösung im Gleichgewicht. Bei derselben Temperatur können die $A_m B_n$ -Kristalle mit zwei ganz verschiedenen Schmelzen im Gleichgewicht sein, oder die

Löslichkeit der $A_m B_n$ -Kristalle hat bei einer Reihe von Temperaturen zwei ganz verschiedene Werte. In einem Gefäße können die $A_m B_n$ -Kristalle mit einer Lösung im Gleichgewicht sein, die B -ärmer als die Kristalle ist, in einem anderen Gefäße können sie es bei derselben Temperatur mit einer Lösung sein, die B -reicher ist als sie selbst.

Die Fläche des Wärmeinhalt ist in Fig. 102a wiedergegeben und in Fig. 102b das ihr entsprechende Zustandsdiagramm der tx -Ebene. Beim Ausarbeiten dieses Diagramms auf Grund von Abkühlungskurven, kommt es vor allem auf die Bestimmung der Zusammensetzung von $A_m B_n$ an. Die Fehler, die bei Ermittlung des x -Wertes des Maximums gemacht werden, sind erheblich größer als die der folgenden Methode. Trägt man auf den eutektischen Horizontalen des Zustandsdiagramms (Fig. 102b) die Zeitdauer der eutektischen Haltepunkte auf und legt durch ihre Enden Gerade, so werden diese die eutektischen Horizontalen in je zwei Punkten a_1 und d_2 , d_1 und b_1 schneiden. Die x -Werte der Punkte d_1 und d_2 unterscheiden sich in der Regel um nicht mehr als 0,5 Proz. Durch Herstellung von Konglomeraten, deren Zusammensetzungen in das so bestimmte x -Intervall fallen, Aufnahme ihrer Abkühlungskurven und mikroskopische Untersuchung des Konglomerats kann der Fehler der Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung noch verkleinert werden. Die geätzte

Schlifffläche der reinen Verbindung zeigt wie die einer reinen Komponente nur feine Linien einer polygonalen Zeichnung, die den Kristallitengrenzen entsprechen.

Wenn die eine Komponente einen Umwandlungspunkt besitzt, wie in der Fig. 102a und 102b für die Komponente *B* angenommen ist,

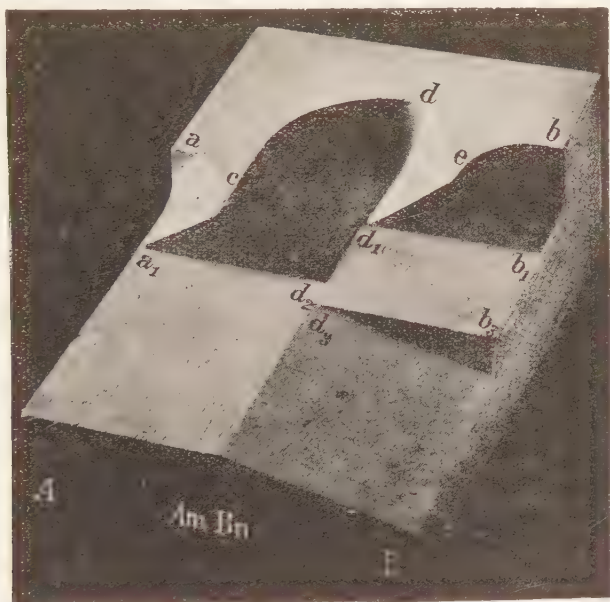


Fig. 102a.

so kann auch die Zeitdauer dieser Umwandlung zur Bestimmung des x -Wertes der Verbindung herangezogen werden. Ferner weist der x -Wert des Maximums der Haltezeit auf den Abkühlungskurven darauf hin, welcher von den drei Kristallarten *A*, *B* oder *A_mB_n* der Umwandlungspunkt eigentümlich ist.

Das Diagramm 2 kann auch als die Nebeneinanderstellung von zwei Diagrammen der ersten Art aufgefaßt werden.

Wenn die Temperatur des Maximums weit über den Schmelzpunkten beider Komponenten liegt, so ist die Affinität von *A* und *B* zueinander groß, liegt sie tief unter den Schmelzpunkten von *A* und *B*, so ist sie kleiner, die Schmelze enthält dann viel von den Dissoziationsprodukten der Verbindung.

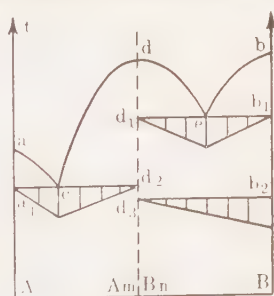


Fig. 102b.

b) Die Verbindung schmilzt partiell oder inkongruent.

Häufig kommt es vor, besonders wenn die Schmelzpunktsdifferenz der beiden Komponenten groß ist, daß ihre Verbindung nicht zu einer homogenen Flüssigkeit, sondern nur partiell schmilzt, indem aus der Verbindung $A_m B_n$ Kristalle von B und eine Schmelze entstehen, die A -reicher als $A_m B_n$ ist. Das Schmelzen vollzieht sich dann nach der Reaktionsgleichung $A_m B_n \rightleftharpoons aB + [(n-a)B + mA]$, und bei Wärmeentziehung bildet aus B -Kristallen und der Schmelze sich $A_m B_n$ zurück. Der Zusammensetzung $A_m B_n$ entspricht auf der Parallelen zur x -Achse

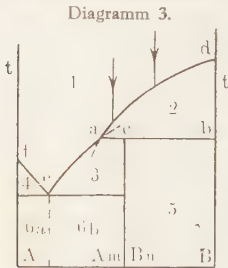


Fig. 103.

der Punkt c (Fig. 103), die Zusammensetzung der Schmelze dem Punkte a und der Punkt b stellt die B -Kristalle dar. Die Parallele zur x -Achse mit ihren drei Punkten a , c und b entspricht also der Reaktionsgleichung.

Auf der Kurve ad beginnt die Ausscheidung von B -Kristallen, durch die die Schmelze A -reicher wird, bis sie den x -Wert des Punktes a erreicht, dann bildet sich aus dem Gemenge der B -Kristalle und der Schmelze a

bei weiterer Wärmeentziehung die Kristallart $A_m B_n$. Verläuft diese Reaktion vollständig, so ist damit in den Schmelzen zwischen c und b die Kristallisation beendet, in den Schmelzen zwischen a und c bleiben aber noch Reste von Schmelze übrig, aus denen sich zuerst $A_m B_n$ ausscheidet und schließlich das Eutektikum e , bestehend aus A - und $A_m B_n$ -Kristallen. Auf der Kurve ae scheidet sich $A_m B_n$ primär aus den Schmelzen aus, bis der x -Wert des Punktes e erreicht ist, worauf die eutektische Kristallisation beginnt. Die Schmelzkurven ea und ad müssen sich in der Weise schneiden, daß die Verlängerung von ea in das Zustandsfeld 2 und die von ad in das Zustandsfeld 3 fällt; würden sie in das Zustandsfeld 1 fallen, so würden Unstimmigkeiten entstehen.

Die Flächen des Wärmehaltes sind für unseren Fall in Fig. 104a und 104b wiedergegeben. Hier ist die Annahme gemacht, daß bei gleicher Temperatur der Wärmehalt der Masseneinheit der Verbindung größer ist als der beider Komponenten. In der Regel sind die spezifischen Wärmen pro Mol der Kristalle der Verbindungen additiv aus den spezifischen Wärmen pro Mol der Atome zusammengesetzt (Gesetz von Neumann-Kopp). Dann liegt die spezifische Wärme der Verbindung pro Masseneinheit auf einer Geraden, welche die spezifischen Wärmen von A und B pro Masseneinheit verbindet. In unserem Falle ist der Deutlichkeit wegen eine recht übertriebene Abweichung von diesem

Gesetz angenommen worden. Die Abstände der beiden Dreiecksseiten de und eb_1 , von der Seite db_1 , geben die Änderungen des Wärmeinhaltes bei der Bildung von A_mB_n aus der Schmelze d und B -Kristallen an.

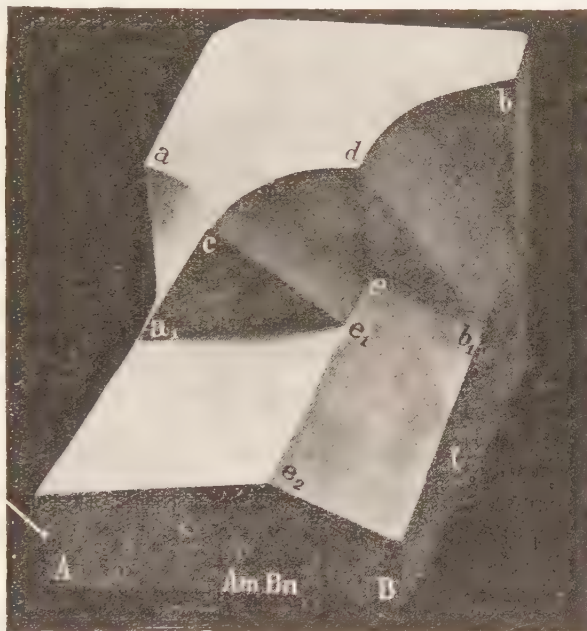


Fig. 104a.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist auf Grund der Bestimmung der Zeitdauer der Haltepunkte bei Bildung der Verbindung und aus den analogen Werten bei der Kristallisation des Eutektikums c zu ermitteln. Wenn die Reaktion im Gemenge von B -Kristallen und der Schmelze d vollständig zu Ende geht, dann entspricht der x -Wert des Maximums der Haltezeiten bei der Bildung der Verbindung ihrer Zusammensetzung und die Haltezeiten der eutektischen Kristallisation werden bei diesem x -Wert Null. Man hat also zwei einander kontrollierende Mittel zur Bestimmung des x -Wertes der Verbindung. Dazu kommt als drittes Mittel die Feststellung des Feingefüges. Wenn aber die Reaktion bei der Bildung der Verbindung nicht zu Ende verläuft, weil die B -Kristalle durch eine sie umhüllende Schicht A_mB_n von der

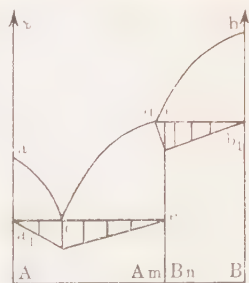


Fig. 104b.

Schmelze abgeschlossen werden, dann enthalten die Konglomerate von d bis b_1 außer B - und A_mB_n -Kristallen auch noch das Eutektikum $A + A_mB_n$, also drei Kristallarten, was bei Konglomeraten binärer Zusammensetzung nicht vorkommen darf, wenn die während ihrer Bildung sich abspielenden Reaktionen sich vollständig vollzogen haben. Um doch unter diesen erschwerenden Umständen die Zusammensetzung der Verbindung zu ermitteln, kann man das Konglomerat pulvern, aus seinem Pulver Pastillen pressen und sie auf eine Temperatur dicht unter die der Horizontale deb_1 bringen. Dann wirkt das flüssig gewordene Eutektikum auf die Bruchflächen der B -Kristalle und die Bildung von A_mB_n kann eine vollständige werden. Wenn das in der Tat eingetreten ist, so verschwinden die eutektischen Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der getemperten Pastillen im Konzentrationsintervall zwischen B und A_mB_n , und das Feingefüge der Pastillen wird das normale.

Wenn die x -Werte der Schmelze d und der Verbindung voneinander wenig verschieden sind, die Punkte d und e nahe beieinander liegen, so kann der x -Wert der Verbindung durch Extrapolation der eutektischen Haltezeiten auf ihren Wert Null gefunden werden, indem man nur die Haltezeiten der eutektischen Kristallisation berücksichtigt, die der primären Bildung von A_mB_n folgen, denn diese beziehen sich auf normale Vorgänge der Kristallisation. Je weiter die Punkte d und e voneinander abstehen, desto schwieriger wird besonders bei langsamer Diffusion von A durch die A_mB_n -Rinde der B -Kristalle die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung.

3. Die beiden Komponenten sind im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen mischbar.

a) Eine Verbindung tritt nicht auf.

Die Mischungslücken einer Reihe flüssiger Mischungen werden von einer parabelartigen Kurve umschlossen; schneidet der eine Ast dieser Parabel (Fig. 105) die Löslichkeitskurve der B -Kristalle, so müssen bei derselben Temperatur die B -Kristalle auch mit der Flüssigkeit des anderen Astes der Löslichkeitskurve im Gleichgewicht sein, da die beiden Flüssigkeitsschichten miteinander im Gleichgewicht sind. Entzieht man der doppelt gesättigten Lösung c Wärme, so zerfällt sie in B -Kristalle und die Lösung a . Umgekehrt lösen sich bei Wärmezufuhr die B -Kristalle in der Schicht a unter Bildung der Schicht c . Da die Lösung c doppelt gesättigt ist, so wird ihre Spaltung bei unveränderter Temperatur sich vollziehen.

Nachdem die Lösung c verschwunden ist, sind nur noch B -Kristalle und die Lösung a vorhanden. Jetzt beginnt bei weiterer Wärmeentziehung die Temperatur zu fallen unter Ausscheidung von B -Kristallen, bis der eutektische Punkt erreicht ist, in dem die Lösung auch an A -Kristallen gesättigt ist. Auf der Löslichkeitskurve der B -Kristalle findet sich eine diskontinuierliche Änderung der Löslichkeit, von c nach a , die durch das Auftreten der Mischungslücke bedingt ist. Beim Abkühlen der Schmelzen, deren x -Werte zwischen c und b liegen, scheiden sich zuerst B -Kristalle aus. Nachdem die Schmelze die Zusammensetzung c angenommen hat, bilden sich aus ihr Tröpfchen der Schicht a und B -Kristalle, ein Teil dieser Tröpfchen bleibt zwischen den B -Kristallen, der andere sammelt sich zu einer besonderen Schicht über oder unter der Hauptmasse. Liegt die Zusammensetzung zwischen a und c , so erfolgt zuerst die Trennung in zwei Schichten, f und g . In c vollzieht sich die Kristallisation wie beschrieben. Aus der Schicht a scheiden sich beim Sinken der Temperatur zuerst B -Kristalle aus und schließlich das Eutektikum e .

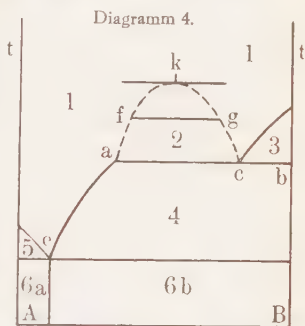


Fig. 105.

Fügt man zu den Kristallen eines Stoffes, der sich im flüssigen Zustande mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischt, Wasser und erwärmt das Gemenge, so bilden sich zwei Schichten, eine wasserreiche und eine wasserarme, wenn die Temperatur, bei der die betreffenden Kristalle mit den beiden Schichten im Gleichgewicht sind, unter der Siedetemperatur des Wassers liegt. Man nennt diese Erscheinung das Schmelzen unter Wasser. Viele leicht schmelzende Stoffe, besonders Kohlenstoffverbindungen, zeigen diese Erscheinung, auch wenn ihr eigentlicher Schmelzpunkt über dem Siedepunkt des Wassers liegt. Erreicht beim Erwärmen des Gemenges die Temperatur die der Horizontalen acb , so tritt das „Schmelzen unter Wasser“ ein.

b) Es bildet sich eine Verbindung $A_m B_n$, die zu zwei flüssigen Schichten schmilzt.

Selten schmilzt eine Verbindung unter Bildung zweier Flüssigkeitsschichten, deren Mischung erst bei höherer Temperatur eintritt. Beim Schmelzpunkt spalten sich die Kristalle von der Zusammensetzung c

der Verdampfung die des Beginns und des Endes des Schmelzens. Dementsprechend sind auch die drei Zustandsfelder anders zu benennen. Auch betreffs der Form der Grenzkurven des heterogenen Gebietes tritt die Analogie hervor, indem diese Kurven ein Maximum oder ein Minimum haben können, oder ihnen diese ausgezeichneten Punkte fehlen.

a) Auf den Grenzkurven des heterogenen Gebietes tritt ein Maximum oder Minimum nicht auf.

Die Abkühlungskurven der Schmelzen sind durch Kristallisationsintervalle ad (Fig. 107) ausgezeichnet, die durch das Freiwerden der Kristallisationswärme in einem Temperaturintervall entstehen. Aus der Schmelze a scheidet sich der Mischkristall b aus (Fig. 108). Sinkt die Temperatur um einen kleinen Betrag, so verschiebt sich der x -Wert der Schmelze nach c hin und der des sich ausscheidenden Mischkristalls



Fig. 107.

Diagramm 6 a.

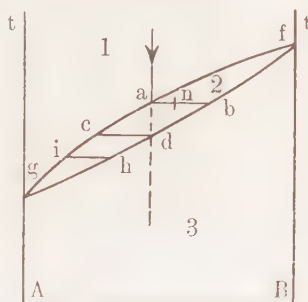


Fig. 108.

nach d hin. Wenn die Diffusion von A in den Mischkristallschichten, deren A -Gehalt mit ihrer Ausscheidungsfolge zunimmt, eine schnelle ist und die Abkühlungsgeschwindigkeit eine geringe ist, dann können die ausgeschiedenen Mischkristalle während ihrer Abscheidung homogen werden, dann hat sich die Schmelze a in ein Konglomerat unter und in sich homogener Kristallite mit dem x -Wert der Schmelze verwandelt und die Kristallisation ist im Punkte d beendet. Der letzte Rest der Schmelze hat den x -Wert des Punktes c . Wenn sich aber die Diffusion nicht so schnell vollzieht, dann werden die folgenden Schichten der Schichtkristalle A -reicher sein als die vorangehenden, und dementsprechend wird auch der Rest der Schmelze A -reicher sein als die Schmelze c . Das Temperaturintervall, in dem sich die Kristallisation vollzieht, wird sich dadurch vergrößern. Überträgt man die Temperaturen des Beginns und des Endes der Verzögerung auf den Abkühlungskurven, die Punkte a und d der Fig. 107 auf die t - x -Ebene,

so geben die durch diese Punkte gelegten Grenzkurven fag und fdg auch die Zusammensetzungen der Schmelzen und Mischkristalle an, die miteinander im Gleichgewicht sind. Die Parallelen zur x -Achse



Fig. 109a.

sind dann die Konoden. Doch gilt das nur für den Fall schneller Diffusion. Bei langsamer Diffusion wird die in jener Weise konstruierte Kurve des Endes der Kristallisation tiefer liegen als die Grenzkurve, die einer vollen Homogenisierung der Mischkristalle entspricht. Um auch bei langsamer Diffusion die Koordinaten der unteren Grenzkurve zu bestimmen, müssen bei bekannter Temperatur die Mischkristalle von der Schmelze, mit der sie ins Gleichgewicht gekommen sind, getrennt und analysiert werden.

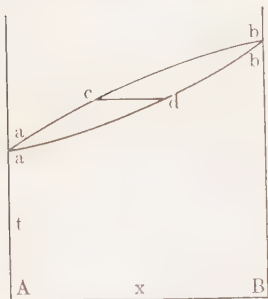


Fig. 109b.

Fig. 109a gibt die Fläche des Wärmeinhaltes für unseren Fall wieder. Da die spezifischen Wärmen der Mischkristalle sich mit ihrem x -Wert jedenfalls annähernd linear ändern werden, so werden durch Gleiten

einer Geraden auf den Linien des Wärmeinhaltes Q der beiden Komponenten die Flächen des Wärmeinhaltes der Mischkristalle und ihrer

Schmelzen entstehen. Projiziert man auf diese Flächen die Grenzlinien des heterogenen Gebietes der xt -Ebene, so erhält man in Fig. 109a auf der Fläche des Wärmeinhaltes der Schmelze die Kurve acb und auf der der Mischkristalle die Kurve adb . Läßt man auf diesen beiden Kurven eine Gerade gleiten, so daß sie beständig parallel der Qx -Ebene bleibt, so wird sie unter Drehung eine Regelfläche beschreiben, deren Punkte die Q -Werte der Gemenge von Mischkristallen mit ihren Schmelzen im heterogenen Gebiet angeben.

b) Auf der Kurve des Beginns der Kristallisation tritt ein Maximum oder Minimum auf.

In dem Punkte des Maximums oder Minimums der Kurve des Beginns der Kristallisation muß sie die des Endes der Kristallisation berühren. Die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich also in diesen Punkten bei der Kristallisation nicht, daher verläuft sie hier nicht in einem Intervall, sondern bei einer bestimmten Temperatur.

Diagramm 6b.

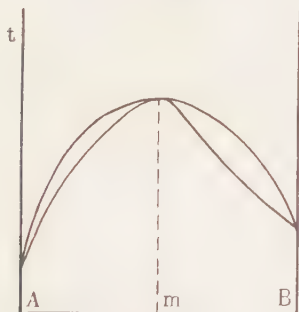


Fig. 110.

Diagramm 6c.

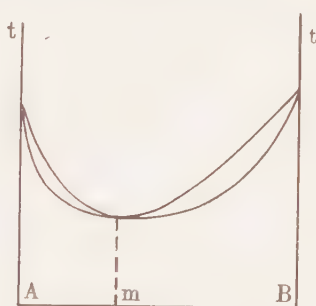


Fig. 111.

Dies entspricht dem bei der Verdampfung von Flüssigkeitsgemischen S. 74 erwähnten Satze von *Gibbs*. Bei der Verdampfung von Flüssigkeitsgemischen bei $p = \text{const.}$ lernten wir den Satz kennen, daß die Flüssigkeit an der Komponente reicher ist als der Dampf, durch dessen Zusatz die Siedetemperatur erhöht wird, ein ganz analoger Satz gilt auch hier. Wie man aus den Diagrammen Fig. 108, 110 und 111 entnehmen kann, ist der Mischkristall immer reicher als die mit ihm im Gleichgewicht befindliche Schmelze an der Komponente, durch deren Zusatz die Temperatur des Beginns der Kristallisation erhöht wird. Da sich in der Regel Schichtkristalle aus den Schmelzen bilden, so werden die inneren Schichten dieser Kristallite reicher an demjenigen Bestandteil sein, durch dessen Zusatz die Schmelztemperatur

erhöht wird. Durch geeignetes Ätzen der Kristallite kann man sich hiervon überzeugen.

2. Die beiden Komponenten mischen sich im anisotropen Zustande nicht in allen Verhältnissen.

Wenn eine Mischungslücke in der Reihe der Mischkristalle auftritt, dann wird bei der Temperatur, bei der sich die beiden Kurven des Beginns der Kristallisation der beiden Mischkristallreihen schneiden, ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen, einer Schmelze und zwei gesättigten Mischkristallen auftreten. Es bestehen betreffs der Zusammensetzungen der drei Phasen zwei Möglichkeiten, entweder liegt der x -Wert der Schmelze zwischen denen der beiden Mischkristalle, oder er liegt außerhalb dieses x -Intervalls nach der Seite der Komponente mit tieferem Schmelzpunkt.

a) Die Zusammensetzung der Schmelze liegt zwischen denen der beiden gesättigten Mischkristalle.

Das Dreiphasengleichgewicht ist durch die Punkte d , c und e bestimmt (Fig. 112). Bei Wärmezuziehung entstehen bei unveränderlicher Temperatur aus der Schmelze c die beiden gesättigten Mischkristalle d und e . Wenn wegen zu langsamer Diffusion die Kurven des

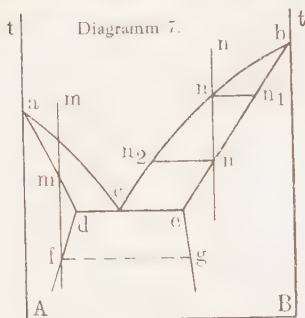


Fig. 112.

Endes der Kristallisation ad und be zu tief liegen, so kann sich auch die Horizontale dce zu tieferen Temperaturen verschieben. Die beiden gesättigten Mischkristalle sind nicht nur mit der Schmelze c , sondern auch unter sich im Gleichgewicht. Daher müssen in die Punkte d und e noch zwei Linien treffen, die das Gleichgewicht der beiden Kristallarten beschreiben. Es sind das die beiden Linien fd und ge . Ihr Divergieren nach tieferer Temperatur sagt, daß die Löslichkeit von B im anisotropen

A und die von A im anisotropen B mit sinkender Temperatur abnimmt. Da mit sinkender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit sehr schnell abnimmt und bald unmerklich wird, so weiß man über das wahre Gleichgewicht beider Kristallarten bei tieferen Temperaturen nichts. Man zieht dann die Verlängerungen beider Linien fd und ge senkrecht zur x -Achse, wodurch ausgesagt wird, daß die Mischungslücke ihrer Größe nach unabhängig von der Temperatur ist. Der erste Fall, Diagramm 1, Fig. 94, ist der Grenzfall für die Nichtmischbarkeit

der beiden Komponenten im anisotropen Zustande. Denkt man sich die Linien ad , be und de (Fig. 112) elastisch und zieht ihre Endpunkte d und e auseinander, so geht der Grenzfall des Diagramms Fig. 112 in das Diagramm Fig. 94 über. Die Bestimmung der Hauptpunkte d , c und e ist am sichersten ausführbar auf Grund der Haltezeiten bei der Temperatur der Horizontalen de . Diese Zeiten werden in den Punkten d und e Null und haben ihren maximalen Wert im Punkte c (Fig. 113).

Die Struktur der Konglomerate mit x -Werten zwischen d und e gleicht ganz der der Konglomerate des ersten Falles (Diagramm 1). Die Konglomerate, deren x -Werte zwischen A und dem Grenzmischkristall bei tieferen Temperaturen liegen, bestehen bei hinreichender Homogenisierung aus in und unter sich homogenen Kristalliten, und dasselbe gilt für die entsprechenden B -reichen Konglomerate. Ist aber der x -Wert der Schmelze der des Punktes f (Fig. 112), so scheiden sich, wenn die Temperatur unter die des Punktes f sinkt, aus den A -reichen Mischkristallen Lamellen der B -reichen gesättigten Mischkristalle aus.

An dieser Veränderung der Struktur der A -reichen Mischkristalle erkennt man den Verlauf der Löslichkeitslinie fd (Fig. 112). Wenn eine solche Ausscheidung B -reicherer Mischkristalle nicht zu erkennen ist, dann verläuft die Löslichkeitslinie df praktisch senkrecht zur x -Achse; wenn diese Entmischungsercheinung zu erkennen ist, so deutet sie auf eine Erweiterung der Mischungslücke mit sinkender Temperatur. Zur Feststellung der Koordinaten der Löslichkeitslinie df stellt man fest, bei welchen Temperaturen beim Erhitzen mit darauf folgendem Abschrecken der Zerfall der A -reichen Mischkristalle stattfindet. Dies ist ein mühsames Verfahren, das nur zur Ermittlung angenäherter Werte führt. Überhaupt ist die Bestimmung eines geringen B -Gehaltes der A -Kristalle nicht leicht auszuführen; unterhalb eines B -Gehaltes von 0,5 Proz. versagt die thermische Analyse auf Grund von Abkühlungskurven, es bleibt dann die mikroskopische Untersuchung, die auf Grund des Verschwindens des Eutektikums den x -Wert des gesättigten Mischkristalles zu ermitteln sucht.

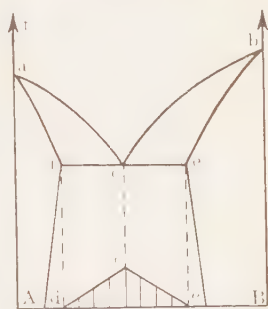


Fig. 113.

b) Die Schmelze ist an der Komponente mit dem tieferen Schmelzpunkt reicher als die beiden gesättigten Mischkristalle.

Bei Wärmeentziehung bildet sich aus der Schmelze c und dem gesättigten Mischkristall e der Mischkristall d (Fig. 114). Diese Re-

trüben Flüssigkeit. Auch in der Mischkristallreihe (Fig. 116) gibt ein Teil der Mischkristalle trübe Schmelzen, doch tritt zuerst das Schmelzen in einem Temperaturintervall ein, wobei sich im allgemeinen zuerst eine klare Schmelze bildet. Erst wenn aus einem Mischkristall mit einem x -Wert zwischen c und a der Mischkristall b entstanden ist, trübt sich die Schmelze durch Bildung zweier Flüssigkeiten. In Fig. 117 ist der allgemeinere Fall dargestellt, als dessen Grenzfall, bei Unlöslichkeit der beiden Komponenten im anisotropen Zustande, der Fall Fig. 105 aufgefaßt werden kann.

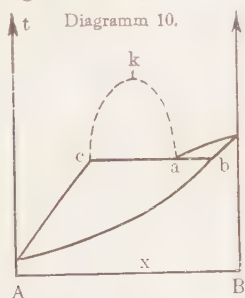


Fig. 116.

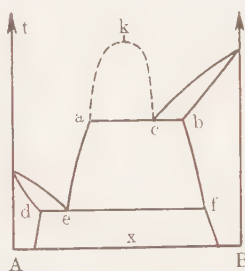


Fig. 117.

Aus den ersten acht Idealdiagrammen sind die Realdiagramme der binären flüssigen Mischungen bei ihrer Kristallisation zusammengesetzt. Man wird die Realdiagramme immer in eine Reihe von Idealdiagrammen verschiedener Folge zerlegen können. Für die Hauptklassen von Stoffen: die chemischen Elemente, die Salze und die Kohlenstoffverbindungen, sind zahlreiche Realdiagramme auf Grund von Abkühlungskurven ausgearbeitet worden. Durch dieses Material ist besonders die anorganische Chemie bereichert worden und dadurch haben zwei wichtige Teile derselben, die Legierungskunde und die Silikatchemie, in den letzten 20 Jahren ein anderes Gewand und einen vertieften Inhalt gewonnen. Die Diagramme binärer Mischungen der Metalle hat *R. Bornemann* in einheitlicher Bearbeitung in einem Werke gesammelt: Die binären Metallegierungen (Halle, Knapp, 1909). *W. Eitel* hat in seinem Buch: *H. E. Boeke-W. Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie* (Berlin, Borntraeger, 1923), die Zustandsdiagramme binärer Silikatmischungen gesammelt. Auch die Tabellen von *Landolt-Börnstein* bringen diese Diagramme, außerdem die der Mischungen von Salzen und Wasser, sowie von Salzen untereinander und schließlich die von Kohlenstoffverbindungen untereinander, die besonders von *R. Kremann* und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet sind.

Um dieses Material benutzen zu können, muß man die Diagramme zu lesen verstehen, dieses Lesen zu lehren war der Zweck dieses Kapitels.

IV. Der Polymorphismus.

Bei der Behandlung des Polymorphismus der Einstoffsysteme wurde zwischen total stabilen, partiell stabilen und total instabilen Formen unterschieden. Die Schmelzkurven zweier partiell stabiler Formen auf der pt -Ebene schneiden sich in einem Tripelpunkt und dasselbe gilt für ihre Dampfdruckkurven. Auch in den Zweistoffsystemen schneiden sich ihre Schmelzkurven auf der pt - und der tx -Ebene. Dagegen schneiden sich die Schmelzkurven einer total stabilen und einer total instabilen Form weder auf der pt -Ebene noch auf der tx -Ebene.

1. Die beiden Komponenten treten sowohl in einer total stabilen als auch in einer total instabilen Form auf.

Wenn die beiden Komponenten keine Verbindung und keine Mischkristalle miteinander bilden und ihre Schmelzen in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, dann werden vier eutektische

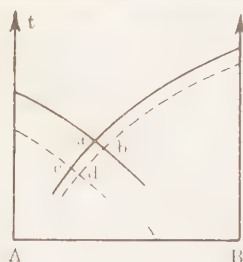


Fig. 118.

Punkte a , b , c und d auftreten, weil sich zwei Kurvenpaare in vier Punkten schneiden (Fig. 118). Das Eutektikum, das aus den beiden stabilen Formen besteht, hat den höchsten Schmelzpunkt, das Eutektikum, welches aus den beiden total instabilen Formen besteht, hat den tiefsten Schmelzpunkt und die beiden Eutektika, welche aus einer stabilen und einer instabilen Form bestehen, haben mittlere Schmelzpunkte, und zwar hat von ihnen dasjenige Eutektikum den

höheren Schmelzpunkt, an dem diejenige instabile Form beteiligt ist, deren Löslichkeitskurve näher unter der ihrer stabilen Form verläuft.

Da sich die Schmelz- oder Löslichkeitskurven einer stabilen und einer instabilen Form derselben Komponente nicht schneiden und der Schmelzpunkt der instabilen Form immer tiefer liegt als der der stabileren, so ist aus dem Diagramm zu entnehmen, daß die Löslichkeit der instabileren Form bei derselben Temperatur größer ist als die der stabileren.

Verfügt man über die beiden Formen des Komponentenpaares, so kann man durch Impfen der sich abkühlenden Schmelze die Kristallisation leicht auf eine der beiden Schmelzkurvenpaare lenken. Bei welchem Eutektikum sie schließlich endet, hängt von der Kernzahl der übrigen Formen ab. Wenn diese Kernzahlen klein sind, so ist es möglich, durch nochmaliges Impfen auch den Schluß der Kristalli-

sation beliebig zu beeinflussen. Indem man, wenn sich beispielsweise die Kristallisation auf der Schmelzkurve der stabilen Form von A bewegt, mit der einen oder der anderen Form von B impft.

Beispiele für die Löslichkeitskurven total instabiler Formen sind folgende: Die Monochloressigsäure tritt in drei instabilen Formen auf, deren Schmelzpunkte $56,0$, $50,0$ und $43,75^{\circ}$ sind. Die Löslichkeitskurven der ersten und dritten Form sind bis zu ihren eutektischen Punkten mit Eis verfolgt worden¹⁾. Chlorjod, Cl_2 , tritt in zwei Formen mit den Schmelzpunkten $27,2$ und $13,9^{\circ}$ auf, die Löslichkeitskurven beider Formen sind bis zu ihren eutektischen Punkten mit Jod verfolgt worden²⁾. Das Hydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ tritt in zwei Formen auf, deren Löslichkeitskurven einander fast parallel verlaufen³⁾. Analoges ist für zwei Formen des $\text{MgCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ festgestellt worden⁴⁾. Acetamid tritt in zwei Formen mit den Schmelzpunkten $79,2$ und $69,1^{\circ}$ auf und beim Phthalid sind die Schmelzpunkte beider Formen $72,8$ und $65,0^{\circ}$. Die vier Löslichkeitskurven dieser Formen schneiden sich in vier eutektischen Punkten⁵⁾.

Auch die Kristallarten singularer Zusammensetzung, die aus A und B bestehen, können also in einer oder mehreren instabilen Formen auftreten. Nach obigem wird es leicht sein, für diese Fälle die Diagramme zu entwerfen.

Einem dieser Fälle würde ein gewisses Interesse zukommen, wenn es gelänge, ihn zufällig zu finden. Es wäre nämlich möglich, daß die instabile Verbindung $A_m B_n$ partiell oder inkongruent schmilzt, während ihre stabile Form total schmilzt. Dann würde dieser stabilen Form eine Schmelzkurve mit einem Maximum bei der Zusammensetzung der Verbindung zukommen (Fig. 119) und die instabile Verbindung c' würde sich beim Erhitzen in die Schmelze a' und B -Kristalle spalten.

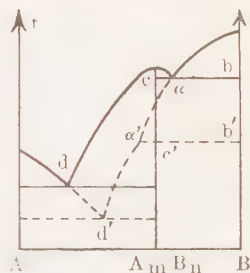


Fig. 119.

2. Die Kristallarten singularer Zusammensetzung sind partiell stabil.

Es treten also in den aus solchen Formen bestehenden Konglomeraten Umwandlungspunkte auf. Die Auffindung eines Umwand-

¹⁾ *Pickering*, Journ. Chem. Soc. **67**, 664, 1895.

²⁾ *Stortenbecker*, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 11, 1889; **10**, 183, 1892.

³⁾ *Roozeboom*, ebenda **4**, 33, 1889.

⁴⁾ *van 't Hoff* und *Meyerhoffer*, ebenda **27**, 75, 1898.

⁵⁾ *Lautz*, ebenda **84**, 611, 1913. Dasselbst sind noch andere Beispiele zu finden.

lungspunktes in einem normalen, binären Konglomerat, das aus zwei Kristallitenarten besteht, stellt uns vor die Frage, welcher der beiden Kristallarten der Umwandlungspunkt zukommt. Zur Beantwortung dieser Frage führt eine systematische Untersuchung auf Grund der Abkühlungskurven. Beispielsweise mögen sich aus den Schmelzen von A und B zwei Kristallarten $A_m B_n$ und $A_n B_p$ bilden; wie ihre Bildung vor sich geht, soll hier dahingestellt bleiben.

Die Zeitdauer der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der verschiedenen Schmelzen sind in Fig. 120 auf Horizontalen bei den Umwandlungstemperaturen dargestellt. Der Umwandlungspunkt bei der Temperatur t_1 muß der Kristallart $A_m B_n$ zukommen, denn er findet sich in allen Konglomeraten, welche die Kristallart $A_m B_n$ enthalten, und seine Zeitdauer ist am größten beim x -Wert $A_m B_n$. Aus analogen

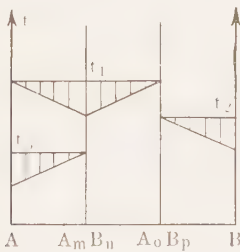


Fig. 120.

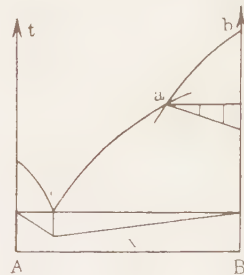


Fig. 121.

Gründen gehört der Umwandlungspunkt t_2 der Komponente B und der bei t_3 der Komponente A an. Das Auftreten von Umwandlungspunkten mit deutlichen Haltepunkten auf den Abkühlungskurven kann auch zur Kontrolle bei Feststellung der Zusammensetzung von Kristallarten singulärer Zusammensetzung herangezogen werden.

Die Bedeutung der Zeiten der Haltepunkte für die Beurteilung der in abkühlenden Schmelzen verlaufenden Reaktionen ergibt sich aus folgendem Beispiel. Gesetzt, die Komponente B besitzt einen Umwandlungspunkt (Fig. 121), dann gibt es drei Löslichkeitskurven, wie im Diagramm 3 (Fig. 103) bei der Bildung einer Verbindung aus B -Kristallen und der Schmelze a . Aber während im letzteren Fall die Zeitdauer der Haltepunkte bei dem x -Wert der Verbindung den größten Wert hat und die eutektischen Haltepunkte bei diesem x -Wert verschwinden (siehe Fig. 104b) liegt im Falle der Umwandlung von B die größte Zeitdauer der Haltepunkte beim x -Wert der Komponente B , wie in Fig. 121 angedeutet, und die Haltezeiten des Eutektikums c reichen ebenfalls bis zur Komponente B .

Die Löslichkeitskurve des Ammoniumnitrats mit seinen drei Umwandlungspunkten gibt die Fig. 122 wieder. Die Löslichkeitskurven der verschiedenen Formen schneiden sich bei den Umwandlungstemperaturen, und zwar in der Weise, daß ihre Verlängerungen in die Zustandsfelder der Gemenge von Kristallen und gesättigten Lösungen fallen, nicht ins Zustandsfeld der ungesättigten Lösungen.

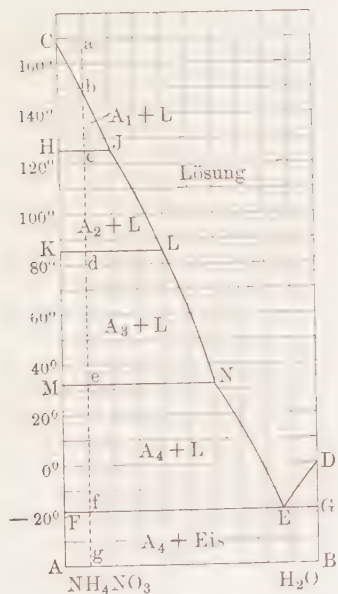


Fig. 122.

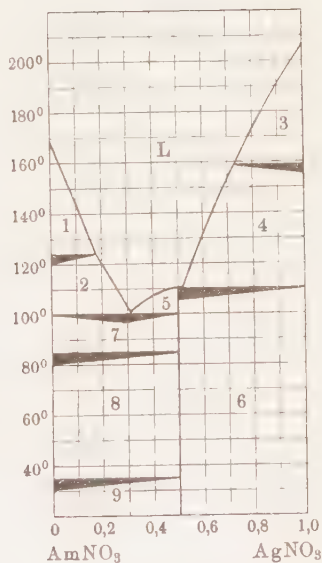


Fig. 123.

Das AgNO_3 besitzt bei 158° einen Umwandlungspunkt; das Zustandsdiagramm seiner Mischungen mit NH_4NO_3 gibt Fig. 123 nach Zawidzki wieder. Die horizontalen Grenzlinien der Zustandsfelder sind in ungleichmäßiger Dicke ausgeführt worden, um dadurch anzuzeigen, nach welcher Richtung hin die Mengen der in Reaktion tretenden Phasen abnehmen. Man ersieht aus dem Diagramm, daß die beiden Salze ein Doppelsalz der Formel $(\text{NH}_4\text{NO}_3\text{AgNO}_3)$ bilden, das bei 110° total schmilzt. Bei fast derselben Temperatur liegt das Eutektikum des Doppelsalzes mit AgNO_3 . Die Umwandlungen der Komponenten sind von den beiden eutektischen Reaktionen durch den Hinweis auf die Mengen, die in den einzelnen Mischungen reagieren, leicht zu unterscheiden.

3. Die Umwandlungen in lückenlosen Mischkristallreihen.

Diese Umwandlungen hat *Roozeboom*¹⁾ formal wie die Kristallisation lückenloser Mischkristallreihen aus ihren Schmelzen behandelt. Es sind hier folgende Fälle möglich:

a) Beide Komponenten haben einen Umwandlungspunkt.

In diesem Umwandlungspunkte wandelt sich bei beiden Komponenten eine Form gleichen Raumgitters in eine andere Form um, die bei beiden Komponenten wiederum dasselbe Gitter hat. Diese Voraussetzungen können nur bei sehr nahe verwandten Komponenten zutreffen, und sind in der Tat bisher nur bei optischen Antipoden

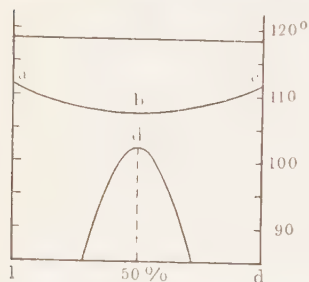


Fig. 124.

gefunden worden. Fig. 124 gibt die von *Adriani*²⁾ gefundene Schmelzlinie bei $118,8^{\circ}$ für d- und l-Campherroxim wieder. Die Schmelzpunkte beider Komponenten liegen bei derselben Temperatur, und diese Temperatur ändert sich auch bei den Mischungen nicht. Die Kristallisation der Mischungen vollzieht sich wie die der Komponenten bei konstanter Temperatur. Dabei haben ausnahmsweise die Schmelzen

und die sich aus ihnen bildenden Mischkristalle dieselbe Zusammensetzung. Ferner haben beide Komponenten bei $112,6^{\circ}$ einen Umwandlungspunkt. In ihren Mischkristallen sinkt derselbe bis $109,4^{\circ}$ für den Mischkristall mit 50 Proz. Auch beim Überschreiten dieser Umwandlungskurve *abc* tritt eine merkliche Änderung der Zusammensetzung nicht ein. Schließlich tritt noch eine zweite Umwandlung ein, deren Temperaturen von der Zusammensetzung stärker beeinflusst werden und ein ausgesprochenes Maximum im Punkte *d* bei 50 Proz. zeigen. Im Punkte *d* bildet sich wahrscheinlich die razemische Verbindung des d- und l-Campheroxims. Da nur die Temperaturen des Beginns der Umwandlung bestimmt wurden und nicht Abkühlungskurven aufgenommen wurden, so wissen wir nicht, wie die razemische Verbindung sich zu ihren Komponenten verhält, ob sie als Kristallart singulärer Zusammensetzung auftritt oder ob sie mit ihren Komponenten Mischkristalle bildet.

Die Bildung der razemischen Verbindung erfolgt sonst in der Regel bei der Kristallisation aus der Schmelze. Dann tritt bei der Zusammensetzung 50 Proz. der d- und l-Komponente ein Maximum auf der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 413, 1899.

²⁾ Ebenda **33**, 468, 1900; *Truthe*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 135, 1912.

Schmelzkurve der razemischen Verbindung auf. Diese Kurve wird von den Schmelzkurven der beiden Komponenten in zwei eutektischen Punkte geschnitten. Diese Schmelzdiagramme sind alle vom Typus des Diagramms 2 (Fig. 101, S. 134). Von *Centnerszwer*¹⁾ und *Adriani*²⁾ ist für die Linien des Beginns der Kristallisation gezeigt worden, daß sie symmetrisch zur Senkrechten auf der x -Achse bei 50 Proz. des d -Körpers verlaufen. Leider sind aber von beiden nur die Linien des Beginns der Kristallisation bestimmt worden und keine Abkühlungskurven aufgenommen worden. Daher erfahren wir über die Mischbarkeit der Razemkörper mit ihren Komponenten nichts. Der Schmelzpunkt der razemischen Verbindung kann höher oder tiefer liegen als der ihrer Komponenten. Im ersten Falle breitet sich die Schmelzkurve des Razemkörpers fast über das ganze Konzentrationsgebiet aus, wie bei den Mischungen von d - und l -Weinsäuredimethylester. Im zweiten Falle erstreckt sich die Schmelzkurve des Razemkörpers über ein kleines Konzentrationsintervall wie bei den Mischungen von d - und l -Diäcetylweinsäuredimethylester. Gewöhnlich nimmt die Verbindungsfähigkeit ab, je ähnlicher die beiden Stoffe einander werden; bei den Razemkörpern ist eine merkwürdige Ausnahme von dieser Regel zu verzeichnen.

b) Entmischung einer lückenlosen Mischkristallreihe.

Vom formalen Standpunkte wäre es möglich, daß in einer lückenlosen Mischkristallreihe die Entmischung in ähnlicher Weise sich vollzieht wie in einer lückenlosen Reihe zweier Flüssigkeiten, oder daß die Bildung einer Mischungslücke in einer lückenlosen Mischkristallreihe sich in der Weise vollzieht, wie bei der Kristallisation einer Schmelze nach dem Diagramm 7 (Fig. 112, S. 144) oder nach dem Diagramm 8, (Fig. 114, S. 146). Es scheinen bisher nur Fälle beobachtet zu sein, die der Entmischung einer lückenlosen Reihe von Flüssigkeitsgemischen gleichen. Die K - und Na -Salze kristallisieren häufig aus ihren Schmelzen in lückenlosen Reihen von Mischkristallen, bei weiterer Abkühlung wird dann Wärme frei und die zuvor klaren Mischkristalle trüben sich. In Fig. 125 sind für drei Paare von K - und Na -Salzen und für $LiCl$ und $NaCl$ die Temperaturen angegeben, bei denen auf den Abkühlungskurven der betreffenden Mischkristalle Verzögerungen auftreten³⁾. Den Formeln der Salze sind ihre Schmelzpunkte beige geschrieben, und

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 715, 1899.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 468, 1900; *Truthe*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 135, 1912.

³⁾ *Kurnakow* und *Zemczuzny*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 193, 1907; *Rambach*, ebenda **65**, 411, 1909; *van Klooster*, ebenda **69**, 131, 1910.

durch einen Pfeil ist die Konzentration des Minimums der Schmelzkurve bezeichnet, dem auch die Temperatur des Minimums beigeschrieben ist. Bei einigen K- und Na-Salzen: KBr—NaBr und KJ—NaJ, ist die Wärmeentwicklung so gering, daß Verzögerungen auf den Abkühlungskurven nicht beobachtet wurden, wohl aber trat auch bei ihnen die Trübung besonders bei den Mischkristallen mittlerer

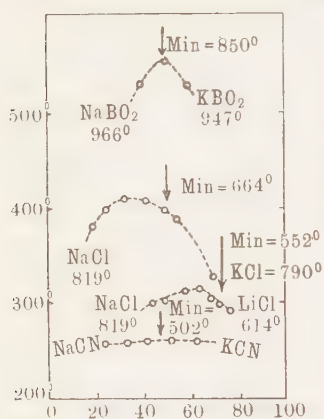


Fig. 125.

liche Unterkühlung eintritt, verläuft die Entmischung in Mischkristallen viel träger und es treten hier erhebliche Unterkühlungen, besonders beim Überschuß der einen Komponente auf.

c) Nur die eine Komponente einer lückenlosen Mischkristallreihe hat einen Umwandlungspunkt.

Ein besonderes Interesse beansprucht der Fall, in dem bei lückenloser Mischbarkeit im anisotropen Zustande nur die eine Komponente einen Umwandlungspunkt hat. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden.

Die beiden Formen der einen Komponente sind in allen Verhältnissen mischbar mit der anderen Komponente. In diesem Falle ist eine Entmischung infolge der Umwandlung nicht zu erwarten, wie bei den Cu—Ni-Mischkristallen. Das Ni verliert seine Magnetisierbarkeit bei 350°. Die Volumenänderung, welche diese Umwandlung begleitet, ist nicht meßbar und auch die Umwandlungswärme ist sehr klein. Durch Cu-Zusatz wird die Temperatur der Umwandlung erniedrigt, so daß sie bei etwa 50 Proz. Cu schon unter der gewöhnlichen Temperatur liegt. Die Cu—Ni-Legierungen mit weniger als 50 Proz. sind bei 20° paramagnetisch, während die mit mehr Ni ferromagnetisch sind. Eine Entmischung bei der Umwandlung ist nicht zu beobachten.

Wenn dagegen die Komponente ohne Umwandlungspunkt sich in der unterhalb des Umwandlungspunktes beständigen Form der anderen Komponente nicht löst, ihre Raumbgitter also sehr verschieden sind, dann wird bei der Umwandlung eine weitgehende Entmischung sich vollziehen. Ein Beispiel für diesen Fall sind die Mischkristalle von AgJ und AgBr¹⁾. Das AgJ hat bei 145° einen Umwandlungspunkt, bei dem seine Färbung bei der Abkühlung umschlägt von Orange in Hellgelb, und sein Volum unter Freiwerden von Wärme sich vergrößert. Durch Zusatz von AgBr wird die Umwandlungstemperatur erniedrigt. Dieser Farbumschlag tritt auch in den Mischkristallen ein, ist aber nur bis 0.9 Mol AgJ zu verfolgen. Die Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen gekreuzten Nicols infolge der Ausscheidung des nicht regulären AgJ ist bis 0.8 Mol AgJ zu erkennen. Infolge der Volumenvergrößerung des AgJ bei seiner Umwandlung treten aus den dünnen Schichten der Mischkristalle Wülste hervor, die unter dem Mikroskop als dunkle Linien einer polygonalen Zeichnung zu erkennen sind. Diese Linien zeigen sich noch bei 0.5 Mol AgJ. Am empfindlichsten ist die makroskopisch beobachtete Trübung dünner Schichten der AgJ—AgBr-Mischkristalle, deren Eintreten noch bis 0.4 Mol AgJ bei 101° beobachtet werden konnte, die aber bei den Mischkristallen mit 0.3 Mol und weniger AgJ bis zu 0° nicht mehr eintrat. Ein Überschuß an AgBr erhält also die AgJ-Moleküle in einem Raumbgitter, das ihnen bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes des AgJ nicht entspricht. Sie befinden sich also in einem Mischkristall mit 0,3 Mol AgJ bei 20° in einem Zwangszustande, aus dem sie sich nicht befreien können.

Wenn die Lösungswärme des AgJ in einer großen Menge seiner Mischkristalle mit AgBr in Abhängigkeit vom Molenbruch durch den Nullwert ginge, dann könnte die Umwandlungskurve bei einem gewissen x -Wert rückläufig werden. In Fig. 126 gibt die Kurve die Temperaturen an, bei denen die Mischkristalle verschiedener Zusammensetzungen mit α -AgJ im Gleichgewicht sind. Auf diese Gleichgewichte weisen die Konoden 1 und 2 hin. Im Punkte $r = 0$ mag die Lösungswärme von AgJ in den Mischkristallen durch den Nullwert gehen, in diesem Punkte wird die Umwandlungskurve rückläufig. Nach der Trübung der Mischkristalle bei langsamer Abkühlung zu urteilen, ändert sich von 0.8

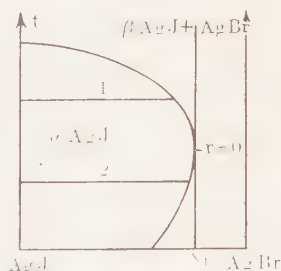


Fig. 126.

mit α -AgJ im Gleichgewicht sind. Auf diese Gleichgewichte weisen die Konoden 1 und 2 hin. Im Punkte $r = 0$ mag die Lösungswärme von AgJ in den Mischkristallen durch den Nullwert gehen, in diesem Punkte wird die Umwandlungskurve rückläufig. Nach der Trübung der Mischkristalle bei langsamer Abkühlung zu urteilen, ändert sich von 0.8

¹⁾ Göttinger Nachrichten 1915, S. 35.

bis 0,4 Mol AgJ die Umwandlungstemperatur nur von 113 bis 101°, dann bleibt von 0,3 Mol AgJ die Umwandlung überhaupt aus. Der Verlauf der beobachteten Umwandlungskurve ist mit dem theoretisch zu erwartenden nicht gut zu vereinigen. Die Umwandlung ist bei kleineren Gehalten an AgJ nicht deshalb nicht zu beobachten, weil die Umwandlungskurve rückläufig wird, sondern weil ein zu großer Gehalt an AgBr die Umwandlung unterdrückt. So wie durch Erniedrigung der Temperatur Reaktionen einfrieren können, so wirkt hier ein Überschuß von AgBr verkleinernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Sammlung der AgJ-Moleküle in das ihnen von der herrschenden Temperatur vorgeschriebene Raumgitter.

4. Die Umwandlungen in Mischkristallreihen mit einer Lücke.

Wenn bei der Kristallisation aus der Schmelze eine Mischungslücke in der Reihe der Mischkristalle auftritt und mindestens eine der Komponenten einen Umwandlungspunkt hat, so ist es möglich, daß die Umwandlungskurve mit zunehmendem x -Wert der anderen Komponente entweder zu höheren oder tieferen Temperaturen geht. Von *Roozeboom*¹⁾ sind noch zahlreiche andere Fälle diskutiert worden, beispielsweise ist die Möglichkeit erwogen, daß sich die Mischungslücke bei tieferen Temperaturen wieder schließt. Aber das Auftreten dieses und anderer Fälle ist recht unwahrscheinlich geworden, nachdem sich unsere Kenntnisse bezüglich dieser Umwandlungen vermehrt haben und diese Fälle nicht gefunden wurden.

a) Die Umwandlungskurve fällt vom Umwandlungspunkt der Komponente zu tieferen Temperaturen.

Nachdem sich aus der Schmelze c die beiden gesättigten Mischkristalle a und b gebildet haben (Fig. 127), ändert sich ihre Zusammen-

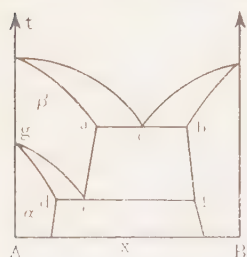


Fig. 127.

setzung bei der Abkühlung auf den Linien ae und bf . Die Kurve des Beginns der Umwandlung der α - in die β -Mischkristalle wird die Linie ae schneiden. Der diesem Schnittpunkt entsprechende Mischkristall e muß bei der Temperatur dieses Schnittpunktes mit den beiden Mischkristallen d und f im Gleichgewicht sein, ganz ähnlich wie die eutektische Schmelze c mit den beiden gesättigten Mischkristallen a und b im Gleichgewicht ist. Nachdem sich bei Wärmeentziehung der zweifach gesättigte Mischkristall e in d und f gespalten hat, bleiben die miteinander im Gleichgewicht befindlichen

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 516, 1899.

Mischkristalle d und f nach, deren Zusammensetzung sich auf ihrem Gleichgewichtskurvenpaar ändern kann. Die Mischungslücke wird sich bei der Temperatur der Spaltung von e sprungweise erweitern. Beispiele für diesen Fall sind die Salzpaare $\text{KNO}_3\text{—NaNO}_3$ oder AgNO_3 . Das KNO_3 hat einen Umwandlungspunkt bei 129.4° . Natürlich kann auch die zweite Komponente einen Umwandlungspunkt haben, wie beim Salzpaare $\text{KNO}_3\text{—TiNO}_3$.

- b) Die Umwandlungskurve steigt vom Umwandlungspunkt der Komponente zu höheren Temperaturen.

In diesem Falle (Fig. 128) wird die Kurve des Beginns der Umwandlung die Kurve des Endes der Kristallisation der β -Mischkristalle schneiden. Bei dieser Temperatur wird sich aus dem gesättigten β -Mischkristall a und der Schmelze b der α -Mischkristall c bilden. Die Kurve des Endes der Umwandlung ist die eine Grenzkurve des Feldes der α -Mischkristalle und die des Endes der Kristallisation ist die andere. Beide Kurven müssen sich in einem Punkte c schneiden, und dieser Schnittpunkt muß bei der Temperatur des Schnittpunktes a liegen, damit jene Reaktion möglich wird. Es gibt also in diesem Falle einen durch seine maximale partielle Schmelztemperatur ausgezeichneten α -Mischkristall, während es im Falle Fig. 127 einen durch seine minimale Umwandlungstemperatur ausgezeichneten β -Mischkristall gibt. Beispiele haben sich bei der Umwandlung von δ - in γ -Fe bei 1401° gefunden. Durch Zusatz von C, Ni, Co oder Mn wächst die Temperatur der Umwandlung von δ - in γ -Fe und es kommt daher über 1401° zu Reaktionen, bei denen sich aus dem gesättigten δ -Mischkristall und der Schmelze der γ -Mischkristall mit höchster partieller Schmelztemperatur bildet.

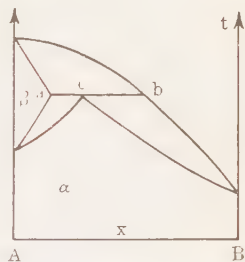


Fig. 128.

5. Die Bildung einer Verbindung in einer Mischkristallreihe.

Es kommt auch vor, daß in einer Reihe von Mischkristallen, in einem derselben bei der Abkühlung sich eine Umwandlung bei unveränderter Temperatur vollzieht, während bei den ihm benachbarten Mischkristallen die Umwandlung in einem Temperaturintervall verläuft. Da die Zusammensetzung des hierdurch ausgezeichneten Mischkristalls in diesen Fällen den multiplen Porportionen entspricht, so darf man sich vorstellen, daß bei diesen Umwandlungen aus einem Mischkristall

eine Verbindung entsteht, die mit ihren Komponenten wiederum Mischkristalle bildet.

Mg und Cd bilden bei ihrer Kristallisation eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Das Temperaturintervall der Kristallisation verengert sich sichtlich bei *B* (Fig. 129), und bei derselben Zusammensetzung (81 Proz. Cd) tritt bei weiterer Abkühlung ein Haltepunkt *F* auf. In den benachbarten Mischkristallen liegt die Temperatur des Eintritts der Umwandlung tiefer und erstreckt sich über ein Intervall. Die Zusammensetzung des in dieser Weise ausgezeichneten Mischkristalls entspricht der Formel CdMg^1 .

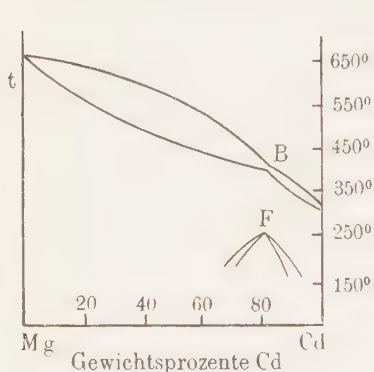


Fig. 129.

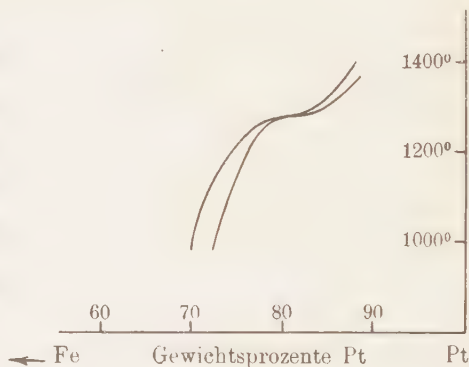


Fig. 130.

In den Fe—Pt-Mischkristallen vollzieht sich eine Umwandlung, die durch Fig. 130 näher beschrieben ist. Bei 80 Proz. Pt entsprechend der Formel PtFe findet sich ein Haltepunkt, in diesem Punkte berühren sich die Kurven des Beginns und des Endes der Umwandlung und in diesem Punkte ist die Tangente parallel der Konzentrationsachse²⁾.

Auch der Zerfall der Glieder einer Mischkristallreihe in zwei Kristallarten singularer Zusammensetzung ist beobachtet worden. Sb und Pd³⁾ bilden eine Reihe von Mischkristallen mit 58 bis 62 Proz. Pd. Der Mischkristall mit 59.6 Proz. Pd wandelt sich bei 528° in die Verbindung Pd_5Sb_3 um. Die Pd-reicheren Mischkristalle zerfallen in Pd_5Sb_3 und einen gesättigten Mischkristall mit 68.5 Proz. Pd, die Pd-ärmeren in Pd_5Sb_3 und PdSb .

¹⁾ G. Grube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 72, 1906.

²⁾ Isaac und Tammann, ebenda **55**, 63, 1907.

³⁾ Sander, ebenda **75**, 97, 1912.

6. Die Bildung von Verbindungen aus zwei gesättigten Mischkristallen und ihre Spaltung in zwei gesättigte Mischkristalle.

Schließlich können sich beim Abkühlen auch Verbindungen aus ihren Komponenten oder aus zwei Verbindungen, oder aus einer Verbindung und einem gesättigten Mischkristall oder aus zwei gesättigten Mischkristallen bilden, oder, wenn die Verbindung endotherm ist, kann sie sich beim Abkühlen in zwei andere Verbindungen spalten.

Tl und Sb kristallisieren aus ihren Schmelzen ohne merkliche Mengen voneinander aufzunehmen. Bei 195° ist die Kristallisation beendet, 8° tiefer tritt auf den Abkühlungskurven ein Haltepunkt auf, dessen Zeitdauer bei der Zusammensetzung SbTl_3 ein Maximum hat.

Aus einem Mischkristall mit 56 Proz. Ni und 44 Proz. Sb und aus einem Mischkristall mit 92 Proz. Ni und 8 Proz. Sb bildet sich bei 677° die Verbindung Ni_4Sb .

Aus einem Mischkristall mit 85 Proz. Ni und 15 Proz. Sn und der Verbindung Ni_3Sn entsteht bei 855° Ni_4Sn .

Aus den Verbindungen Ni_2Si und NiSi entsteht bei 800° Ni_3Si_2 .

Die endotherme Verbindung Ni_3Sn spaltet sich bei 837° nach der Gleichung $5 \text{Ni}_3\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{Sn}_2 + 3 \text{Ni}_4\text{Sn}$.

In allen diesen Fällen sind die Reaktionsgleichungen, die auf Grund der Abhängigkeit der Zeitdauer der Haltepunkte von der Zusammensetzung aufgestellt wurden, durch das mikroskopische Feingefüge der Konglomerate bestätigt worden. Hierüber findet man Näheres im Lehrbuch der Metallographie des Verfassers.

Zur Kinetik der aufgezählten Reaktionen in anisotropen Medien von erheblicher Festigkeit ist zu bemerken, daß das Reaktionsprodukt häufig in bestimmten Orientierungen zum ursprünglichen Kristalliten ausgeschieden wird und daß die lineare Geschwindigkeit, mit der die Reaktion sich vollzieht, durch den Wärmefluß bestimmt wird, da bei den betreffenden nonvarianten Gleichgewichten Haltepunkte auf den Abkühlungskurven auftreten.

7. Das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoffstähle.

In Fig. 131 ist das Zustandsdiagramm der Eisen-Kohlenstoffstähle nach Ruer und Goerens¹⁾ dargestellt. Aus kohlenstoffarmen Schmelzen scheiden sich zuerst die δ -Mischkristalle aus. Ihre Entstehung aus der Schmelze spielt sich in der gleichen Weise ab, wie die auf S. 157 beschriebene Abscheidung der dort mit β bezeichneten Mischkristalle (siehe Fig. 128). Das Feld der γ -Mischkristalle ist von fünf Gleichgewichtskurven begrenzt. Die Kurve JE ist das Ende der Kristalli-

¹⁾ Ferrum 1916/17, S. 161.

sation der aus den Schmelzen sich bildenden γ -Mischkristalle, die Kurve EO die Löslichkeitskurve des Fe_3C in den γ -Mischkristallen. Die Kurve KM ist die Gleichgewichtskurve von β -Eisen mit den γ -Mischkristallen und die Kurve MO die Gleichgewichtskurve des α -Eisens mit den γ -Mischkristallen. Die Löslichkeitskurve des Fe_3C CD verläuft mit wachsendem Kohlenstoffgehalt steil zu höheren Temperaturen.

Aus den Eisen-Kohlenstoffschmelzen mit mehr als 4,2 Proz. Kohlenstoff scheidet sich bei langsamer Abkühlung Graphit aus, bei schneller Fe_3C (Zementit). Dann erfolgt die eutektische Kristallisation entweder als Eutektikum C' , in dem die Schmelze C' sich in Graphit und den gesättigten Mischkristall E' spaltet, oder als Eutektikum C ,

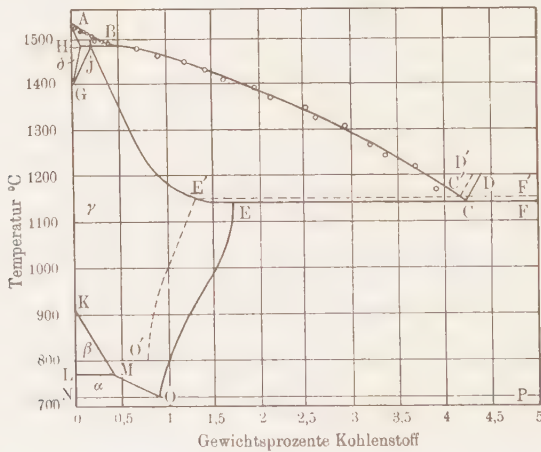


Fig. 131.

in dem die Schmelze C sich spaltet in Fe_3C und den gesättigten Mischkristall E . Im ersten Falle entsteht graues, im zweiten weißes Gußeisen. Es können aber auch beide Vorgänge in demselben Guß verlaufen, indem an den schnell gekühlten Stellen weißes, an den langsamer gekühlten graues Gußeisen sich bildet und an Stellen mittlerer Abkühlung gemischtes. Der Zementit (Fe_3C) ist eine instabile Verbindung, die sich bei erhöhter Temperatur allmählich in Graphit und Eisen spaltet. Daher verläuft die Löslichkeitskurve des Graphits $C'D'$ bei kleineren Kohlenstoffgehalten der Lösung als die des Zementits CD . Auch die Löslichkeit des Graphits in den γ -Mischkristallen (Kurve $E'O'$) ist geringer als die des Zementits (Kurve EO). Der γ -Mischkristall mit 0,9 Proz. Kohlenstoff ist bei 715° doppelt gesättigt, daher spaltet er sich bei Wärmeentziehung in Eisen und Zementit, ein sehr fein-

körniges Gemenge von weichem Eisen und harten Zementitlamellen. Auf die zahlreichen Anwendungen dieses Zustandsdiagrammes ist hier nicht einzugehen.

V. Das System enthält auch eine Gasphase.

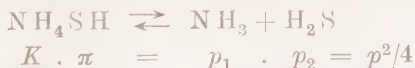
Es kann neben festen Phasen eine gasförmige bestehen, Fall *A*, oder zu diesen kommt noch eine flüssige Phase, Fall *B*.

A. Feste Phasen und Dampf.

1. Eine Kristallart und ihr Dampf im Falle seiner Dissoziation.

Geht die Verdampfung eines Kristalles ohne Änderung seiner Zusammensetzung vor sich, so ist bei konstanter Temperatur der Druck vom Mengenverhältnis beider Phasen unabhängig, und der Zusatz eines anderen Stoffes zum Dampf wirkt wie bei den Reifkurven der *p, x*-Ebene beschrieben wurde (S. 89). Wenn der Zusatz bei gleichem Druck der beiden Dämpfe vorgenommen wird, so ändert sich der Druck durch das Mischen nicht, falls der zugefügte Dampf nicht eines der Dissoziationsprodukte ist, und die beiden Molenbrüche der Mischung verhalten sich wie die Volumen der unvermischten Dämpfe. Fügt man aber eines der Dissoziationsprodukte zum Dampf über den Kristallen, so sinkt der Druck, weil durch den Zusatz die Konzentration des nichtdissoziierten Anteiles im Dampf vergrößert wird und weil sich daher der nichtdissoziierte Anteil als Reif ausscheidet, bis seine Sättigungskonzentration wieder erreicht ist.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich für die Dissoziation des Ammoniumsulfhydrids, da die Konzentrationen der drei Molekülarten im Dampf proportional ihren Partialdrucken sind:



Der Partialdruck der NH_4SH -Moleküle π ist bei konstanter Temperatur eine unveränderliche Größe wie K , während p_1 und p_2 durch Zusätze von NH_3 und H_2S geändert werden können. Über den NH_4SH -Kristallen ist der Partialdruck von NH_3 und H_2S gleich dem halben Dampfdruck p . Obige Gleichung wurde durch die Erfahrung für eine Reihe von Temperaturen bestätigt¹⁾. Auch andere Ammonium- und Phosphoniumsalze sind von *Isambert*²⁾ untersucht worden, wie NH_4CN , $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ und PH_4Br .

¹⁾ *Isambert*, C. r. **92**, 919, 1881; **94**, 958, 1882; *Walker* und *Lamsden*, Journ. Chem. Soc. 1897, S. 428.

²⁾ *Ann. chim. phys.* (5) **28**, 392, 1883.

Die Verdampfung ist hier eine vollständige. Es kommt aber auch häufig vor, daß nur eines der Dissoziationsprodukte einen merklichen Dampfdruck hat, dann kann die feste Phase homogen bleiben oder sich in zwei feste Phasen spalten. Die feste Phase kann isotrop oder anisotrop sein.

2. Bildung einer zweiten kristallisierten Phase bei der Verwitterung eines Kristalls.

Wenn beim Verdampfen eines Bestandteils aus einer Kristallart eine zweite sich bildet, so muß der Druck des Dampfes bei derselben Temperatur unabhängig sein vom Mengenverhältnis der beiden Kristallarten, der ursprünglichen und der neuentstandenen. Entzieht man einem Salzhydrat bei konstanter Temperatur Wasser, so stellt sich der ursprüngliche Druck nach einiger Zeit wieder her. Das Salzhydrat verändert dabei sein Aussehen, indem sich auf den ursprünglich klaren Kristallen zuerst trübe Flecke bilden, die sich verbreitern und dann das ganze Salz als undurchsichtige Rinde bedecken. Dieses Trübwerden

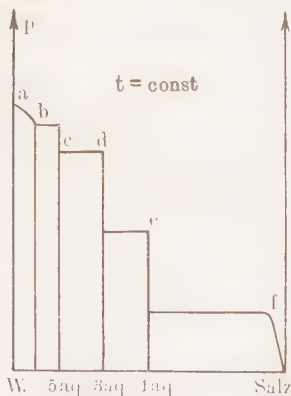


Fig. 132.

bei Wasserverlusten, die Verwitterung, ist das Kennzeichen der Bildung einer zweiten Kristallart und damit auch ein Kennzeichen für das Verhalten des Wasserdampfdruckes während der Wasserabgabe. Wenn die Trübung eintritt, so wird der Druck des Wasserdampfes über den Kristallen sich nicht ändern. Erst beim völligen Verschwinden der ursprünglich vorhandenen Kristallart infolge der Wasserabgabe kann ein Sinken des Druckes eintreten. Wenn sich hierbei eine zweite wasserärmere Kristallart bildet, wird der Druck, nachdem er diskontinuierlich gesunken ist, wieder unabhängig vom Wassergehalt des Gemenges beider Kristallarten. Schließlich wird der Druck beim Verschwinden des wasserärmsten Hydrates bei weiterer Wasserentziehung entsprechend der Konzentration des Wasserdampfes im Raume des wasserabgebenden Hydrates auf den Wert Null sinken.

In Fig. 132 gibt die Kurve ab die Dampfdruckkurve der Lösungen eines Salzes in Wasser an. Mit abnehmendem Salzgehalt sinkt der Druck bis zu dem der gesättigten Lösung b . Entzieht man der gesättigten Lösung Wasser, so ändert sich ihre Zusammensetzung nicht, nur ihre Menge nimmt ab, daher ändert sich auch der Druck bei der Wasser-

entziehung nicht. Erst wenn die Lösung verschwindet, sinkt der Druck diskontinuierlich auf den des wasserreichsten Hydrates, beispielsweise mit 5 aq. Der Dampfdruck der gesättigten Lösung und der des aus ihr sich abscheidenden Hydrates sind im allgemeinen verschieden, nur beim Schmelzpunkt des Hydrates sind sie einander gleich, gleichgültig, ob das Hydrat kongruent oder inkongruent schmilzt. Nachdem der Druck auf den des wasserreichsten Hydrates mit 5 aq gesunken ist, bleibt er bei weiterer Wasserentziehung unverändert, bis das Hydrat mit 5 aq verschwunden ist, das vorhandene Hydrat also eine einheitliche Zusammensetzung hat, beispielsweise 3 aq. Bei diesem Wassergehalt sinkt der Druck zum zweiten Male diskontinuierlich auf den des Hydrates mit 3 aq. Verschwindet auch dieses, so sinkt der Druck zum dritten Male diskontinuierlich auf den des jetzt vorhandenen Hydrates, beispielsweise auf den des Hydrates mit 1 aq. Das diskontinuierliche Sinken des Druckes tritt also ein, wenn die ganze Hydratmenge eine einheitliche Zusammensetzung hat. Daher eignet sich die Bestimmung des Dampfdruckes bei sukzessiver Wasserentziehung zur Bestimmung der Zusammensetzung der Hydratreihe, die beim Abbau des wasserreichsten aus ihm entsteht. Das gewählte Beispiel entspricht dem Abbau des CuSO_4 5 aq. Dieser vollzieht sich also nicht in der Weise, daß je ein Molekül Wasser nach dem anderen abgespalten wird, sondern die ersten vier Wassermoleküle wurden paarweise abgespalten. Dabei entstehen folgende Gleichgewichte:



und



Steigert man die Temperatur einer gesättigten Lösung, in der sich reichliche Mengen des Hydrates mit dem höchsten Wassergehalt befinden, so kann das Hydrat bei einer bestimmten Temperatur in eine gesättigte Lösung und ein wasserärmeres Hydrat zerfallen. Es beginnt dann die Löslichkeitskurve des zweiten Hydrates. Die Löslichkeitskurven der beiden Hydrate schneiden sich unter einem bestimmten Winkel. Bei weiterer Temperatursteigerung kann sich ein drittes wasserärmeres Hydrat aus der gesättigten Lösung ausscheiden usw. Es ist nicht notwendig, daß die Formeln der Hydratreihen, die sich bei isothermem Abbau des wasserreichsten Hydrates und bei Temperatursteigerung der immer gesättigt gehaltenen Lösungen bilden, dieselben sind. Wenn die Reaktion in den Kristallen des Hydrates selbst einsetzt, diese also in ein wasserärmeres Hydrat und gesättigte

Lösung zerfallen, dann ist eine Identität der beiden auf verschiedenen Wegen entstehenden Hydrate zu erwarten, wenn aber die Ausscheidung des wasserärmeren Hydrates bei Abkühlung der gesättigten Lösung, also aus der übersättigten Lösung eintritt, dann braucht das betreffende Hydrat bei isothermem Abbau nicht zu entstehen.

Denkt man sich für verschiedene Temperaturen Diagramme mit Isothermen der Art der Fig. 132 auf einer Temperaturachse geordnet und legt durch die Grenzlinien *ab*, *cd* usw. Flächen, so gibt diese aus mehreren Zylinderflächen¹⁾ bestehende Fläche einen vollständigen Überblick über die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zusammensetzung und der Temperatur der betreffenden Systeme. Projiziert man diese Fläche auf die *pt*-Ebene, so entspricht jeder Zylinderfläche eine

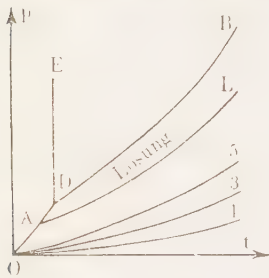


Fig. 133.

Kurve der *pt*-Ebene. In Fig. 133 ist *DB* die Dampfdruckkurve des Wassers, *OD* die des Eises und *DE* die Schmelzkurve des Eises. Die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen *AL* schneidet die Dampfdruckkurve des Eises im Punkte *A*, bei der kryohydratischen Temperatur. Im Felde zwischen *DB* und *AL* sind die nicht gesättigten Lösungen beständig. Drucke der folgenden Felder können überhaupt nicht dauernd hergestellt werden, sondern nur die

Drucke der einzelnen Kurven, denen die Anzahl Wassermoleküle des wasserreicheren Hydrates beigeschrieben sind, das mit den nächstfolgenden wasserärmeren Hydraten bei den *pt*-Werten der betreffenden Kurve im Gleichgewicht ist.

Wenn der Dampf den Gesetzen idealer Gase gehorcht, so nimmt die Gleichung von *Clausius-Clapeyron* die folgende Form an:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

wo *Q* die Bildungswärme eines Mols Wasserdampf aus dem Hydrat bedeutet, *p* den Dampfdruck des Hydrates und *R* die Gaskonstante. Für die Dampfdruckkurve des Wassers gilt die analoge Beziehung:

$$\frac{d \ln p_w}{dT} = \frac{L}{RT^2},$$

¹⁾ Eine Zylinderfläche entsteht beim Gleiten einer Geraden längs einer Kurve, wobei die Gerade sich selbst parallel bleibt. Eine Regelfläche entsteht durch das Gleiten einer Geraden, wenn zwei Punkte derselben beständig zwei Raumkurven berühren.

wo L die Verdampfungswärme eines Mols Wasser ist. Durch Subtraktion der beiden Gleichungen ergibt sich

$$\frac{d \ln \frac{p}{p_w}}{dT} = \frac{W}{RT^2}.$$

Hier bezeichnet W die Differenz $Q - L$, die Bindungswärme eines Mols flüssigen Wassers durch das Hydrat. Die aus den Messungen der Dampfdrucke berechneten Bindungswärmen sind in guter Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Bestimmungen¹⁾.

Die stufenweise Dissoziation der Hydrate ist häufig untersucht worden, besonders von *Müller-Erzbach*²⁾ und *Lescoeur*³⁾.

Ganz analog der Dissoziation der Hydrate verläuft die der Carbonate, aber bei erheblich höheren Temperaturen. Wie mit Wasser, so verbinden sich viele Salze mit Ammoniak. Bei vielen dieser Verbindungen ist der Dissoziationsdruck bei gewöhnlicher Temperatur größer als der Luftdruck. Die stufenweise Dissoziation dieser Verbindungen ist besonders von *W. Biltz*⁴⁾ und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden.

3. Bei der Abgabe des flüchtigen Bestandtheiles bildet sich keine neue Kristallart.

Es kommt auch vor, daß hydratische Kristalle bei Wasserabgabe sich nicht trüben. Dann muß ihr Dampfdruck kontinuierlich wie bei der Wasserabgabe einer Lösung mit abnehmendem Wassergehalt sinken. Diese Erscheinung wurde zuerst bei den Zeolithen beobachtet. Diese merkwürdigen Minerale haben sich aus wässrigen Lösungen abgeschieden und sind wasserhaltige Thonerdesilikate von Natron und Kalk. Ihr Dampfdruck sinkt bei isothermer Wasserentziehung kontinuierlich, wobei die Kristalle klar und optisch einheitlich bleiben⁵⁾. Dasselbe Verhalten zeigen die Oxalate des Lanthans, Yttriums und Ceriums und die des Thors und Zirkons. Ferner gibt das Strychninsulfat mit 6 aq sein Wasser kontinuierlich ab, obwohl aus seinen gesättigten Lösungen auch wasserärmere Hydrate mit 5 und 2 aq kristallisieren. Es kommt auch vor, daß zuerst ein Teil des Wassers bei kontinuierlich sinkendem Druck abgegeben wird, und daß dann von einem bestimmten Wassergehalt an, der multiplen Proportionen entspricht, ein weiterer Teil des Wassers bei konstantem Druck abgegeben wird. Die Oxalate $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{Al}_2 \cdot 6 (\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2 \cdot 6 (\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

¹⁾ *Frowein*, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 5, 1887.

²⁾ *Wied. Ann.* 1884 bis 1895.

³⁾ *Recherches sur la dissociation des hydrates salines.* Lille 1888.

⁴⁾ *Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem.* 1920—23.

⁵⁾ *Tammann*, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 323, 1898.

geben die beiden ersten Wassermoleküle bei kontinuierlich sinkendem Druck ab, die vier folgenden bei konstantem Druck und halten das letzte Molekül Wasser noch fest, wenn sie über 97 prozentiger H_2SO_4 ¹⁾ aufbewahrt werden. Ähnlich verhält sich die gelbe Wolframsäure, die ihr Wasser bei steigender Temperatur kontinuierlich abgibt, das letzte Molekül Wasser aber bis 180° behält, um dann bei 180° dasselbe fast vollständig abzugeben. Die weiße Wolframsäure gibt dagegen ihr Wasser von 20 bis 300° kontinuierlich ab²⁾.

4. Die Wasserabgabe bei isotropen Stoffen.

Bei isotropen festen Stoffen, die nur durch ihre Viskosität von den flüssigen Lösungen unterschieden sind, ist die kontinuierliche Abnahme des Druckes bei Wasserentziehung zu erwarten. Ein Gegensatz zwischen isotropen und anisotropen Stoffen in der Art ihrer Wasserabgabe besteht nur in der Hinsicht, daß bei anisotropen Stoffen ein stufenweises, diskontinuierliches Sinken des Druckes bei der Wasserabgabe nicht vorkommt. Viele Stoffe, die allerdings nicht als Zweistoffsysteme aufzufassen sind, wie die isotropen Stoffe: Gelatine, Eiweiß, Seide usw. und die anisotropen: Holz, Stärke, Baumwolle usw. verlieren bei konstanter Temperatur ihr

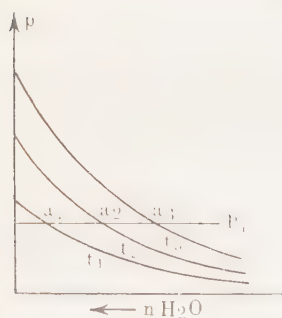


Fig. 134.

Wasser bei kontinuierlich sinkendem Druck, und bei steigender Temperatur und konstantem Wassergehalt der Luft nimmt ihr Wassergehalt ebenfalls kontinuierlich ab. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus Fig. 134, in der für drei Temperaturen die Isothermen des Dampfdruckes des Wassers in Abhängigkeit vom Wassergehalt eines solchen Stoffes dargestellt sind. Ist der Dampfdruck des Wassers im Trockenschrank gleich p_1 , so wird im Gleichgewichtszustande des zu trocknen-

den Stoffes mit dem Wasserdampf im Trockenschrank der Wassergehalt dieses Stoffes bei den Temperaturen t_1 , t_2 und t_3 den Schnittpunkten der Horizontalen durch p_1 mit den betreffenden Isothermen a_1 , a_2 und a_3 entsprechen. Da die ganze Ebene lückenlos mit Isothermen bedeckt ist, so werden die Wassergehalte sich kontinuierlich mit der Temperatur ändern. Wenn aber auf den Isothermen diskontinuierliche Änderungen des Druckes auftreten, so

¹⁾ E. Löwenstein, Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 69, 1909.

²⁾ G. F. Hüttig, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **122**, 44, 1923.

wird der Wassergehalt auch in Abhängigkeit von der Temperatur sich diskontinuierlich ändern.

5. Das Kieselsäuregel.

Die Änderung des Dampfdruckes bei der Entwässerung des Kieselsäuregels bei 15° ist in Fig. 135 schematisch nach *van Bemmelen*¹⁾ wieder gegeben.

Das benutzte Verfahren, das zu Untersuchungen dieser Art geeignet ist, bestand darin, daß verschiedene Proben des Gels über H_2SO_4 -Lösungen bekannten Gehaltes und dadurch auch bekannten Dampfdruckes gebracht wurden und ihre Gewichtsänderungen von Tag zu Tag festgestellt wurden, bis sich ihr Gewicht nicht mehr änderte. Dadurch erhält man für einen bekannten Wassergehalt W einen bekannten Dampfdruck p . Temperaturschwankungen von wenigen Graden sind von keinem merklichen Einfluß, da die Dampfdrucke des Gels und der H_2SO_4 -Lösungen, die miteinander im Gleichgewicht sind, sich mit der Temperatur fast in gleicher Weise ändern.

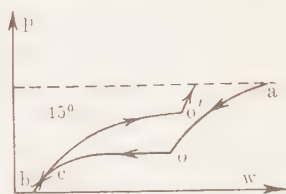


Fig. 135.

Bei einem Wassergehalt von mehr als 6 Mol Wasser auf 1 Mol SiO_2 ist der Dampfdruck des Gels praktisch noch fast gleich dem Dampfdruck des Wassers. Bei weiterer Wasserentziehung auf 3.5 bis 2.2 Mol Wasser sinkt dann der Druck auf der Kurve ao . Vom Punkte o an bleibt er bei weiterer Wasserentziehung fast unverändert, um schließlich von 1 bis 0.5 Mol Wasser an schneller zu sinken. Beim Punkte o beginnt das Gel sich zu trüben, wird kreideweiß und schließlich bei c wieder klar.

Man könnte vermuten, daß zwischen o und c das Gel in zwei isotrope Phasen zerfällt, deren Wassergehalte den Punkten o und c entsprechen, also angenähert $SiO_2 \cdot 2 H_2O$ und $SiO_2 \cdot H_2O$. Aber die eingehendere Untersuchung durch *Zsigmondy*²⁾ hat gelehrt, daß die Trübung durch Bildung von Luftblasen im Gel bedingt wird. Das Volumen des Gels ändert sich während der Trübung nicht. Das verdampfende Wasser wird durch Luft ersetzt, und die submikroskopischen Luftbläschen im Gel trüben dasselbe. Nach vollständigem Verdampfen des flüssigen Wassers zwischen den Teilchen des SiO_2 ist das Gel, nachdem das flüssige Wasser durch Luft ersetzt ist, klarer als zuvor.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 233, 1897; 59, 225, 1908; 62, 1, 1909

²⁾ Kolloidchemie 1902, S. 145—167.

Da die mit Wasser erfüllten Zwischenräume zwischen den SiO_2 -Teilchen sehr eng sind, so ist in ihnen der Dampfdruck des Wassers kleiner als über einer nicht unterteilten größeren Wassermenge. In einer Kapillaren von 5μ Durchmesser würde der Dampfdruck nur 6,5 mm betragen, wenn er über der planen Oberfläche bei derselben Temperatur 12,5 mm beträgt.

Während der Druck auf der Kurve ao sinkt, verkleinert sich das Volumen des Gels und daher werden auch die mit Wasser gefüllten Lücken zwischen den SiO_2 -Teilchen kleiner. Infolgedessen nimmt mit abnehmendem Wassergehalt der Druck ab, bis das Volumen sich nicht mehr ändert. Dann bleibt der Druck bei weiterer Wasserentziehung fast unverändert. Erst wenn der Wassergehalt unter den des Punktes c sinkt, ist alles freie Wasser aus dem Gel verdampft, und dann beginnt fester gebundenes Wasser zu verdampfen.

Bei der Wiederwässerung des fast vollständig entwässerten Gels ändert sich der Druck wieder auf dem Kurvenstück bc , dann aber nicht mehr auf dem Stück co , sondern auf der Kurve co_1 . Der Druck ist also bei der Wiederwässerung bei gleichem Wassergehalt größer als bei der Entwässerung. Wenn bei der Wiederwässerung die Abstände der SiO_2 -Teilchen sich etwas vergrößert haben, so müßte auch der Dampfdruck des Wassers zwischen den SiO_2 -Teilchen sich vergrößern. Mit der Herstellungsweise und dem Alter des Gels ändern sich auch die Koordinaten der Entwässerungs- und der Wiederwässerungskurven. Die Untersuchung des Gels mit Röntgenlicht hat gezeigt, daß mit der Zeit sich außerordentlich kleine Kriställchen im Gel bilden, auf diese langsame Änderung sind wohl die Erscheinungen des Alterus zurückzuführen.

6. Die Löslichkeit des Wasserstoffes im Palladium.

Bestimmt man bei konstanter Temperatur die Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes im Palladium vom Wasserstoffdruck, so erhält man die Isothermen der Fig. 136. Bei kleinen Wasserstoffdrucken wächst der Druck proportional dem Quadrat der Wasserstoffkonzentration im Palladium. Der Wasserstoff löst sich also in Atomen im Palladium. Dann nimmt bei geringer Druckzunahme die Wasserstoffkonzentration im Palladium außerordentlich schnell zu. Diese Zunahme erfolgt aber nicht bei konstantem Druck, wie bei den Dreiphasengleichgewichten der Hydrate, sondern bei deutlich wachsendem Druck, was von *Roozeboom* und *Hoitsma*¹⁾ festgestellt wurde. Es

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, **1**, 1895.

bildet sich im mit Wasserstoff beladenen Palladium also nicht eine zweite feste Phase, etwa in Form von Pd_2H -Kristallen. Dem Druckintervall, in dem besonders viel Wasserstoff in das Palladium gepreßt wurde, schließt sich ein drittes Intervall an, in dem der Druck proportional mit der Wasserstoffkonzentration im Palladium wächst. In diesem Intervall löst sich also der Wasserstoff als Molekül im Palladium. Mit wachsender Temperatur verkleinert sich das Konzentrationsgebiet, in dem die Wasserstoffkonzentration mit dem Druck besonders schnell anwächst.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration im Palladium vom Druck und der Temperatur darf man in folgender Weise deuten. Die

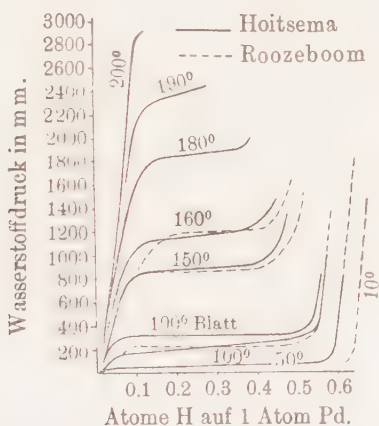


Fig. 136.

ersten Wasserstoffmengen lösen sich als Atome, die lebhaft zwischen den Pd-Atomen diffundieren. Wächst der Wasserstoffgehalt über 0,05 Atome H auf 1 Atom Pd, so beginnt unter 100° eine Hemmung der freien Diffusion, da je 2 Pd-Atome ein H-Atom festhalten. Nachdem die H-Konzentration auf 0,5 Atome H auf 1 Atom Pd gewachsen ist, löst sich der Überschuß von Wasserstoff als Moleküle, die besonders leicht diffundieren. Bei wachsender Temperatur nimmt die Anziehung der H-Atome zu den Pd-Atomen schnell ab, und dementsprechend verkleinert sich das Konzentrationsgebiet, in dem der Druck von so großem Einfluß auf die Löslichkeit des Wasserstoffes ist.

Die Kurven der Fig. 136 beziehen sich mit Ausnahme einer auf Palladiumschwamm und die eine auf Pd in Blattform.

7. Die Löslichkeit von Wasserstoff in festen und flüssigen Metallen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Beim Druck 1 Atm. hat *A. Sieverts*¹⁾ die Löslichkeit von Gasen, besonders des Wasserstoffs, in Metallen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Fig. 137 gibt die von 100 g Metall gelöste Menge

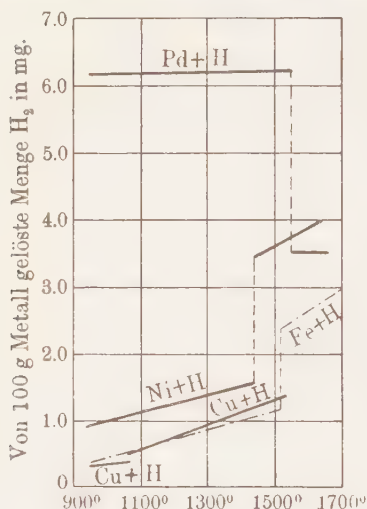


Fig. 137.

Wasserstoff in Milligramm in Abhängigkeit von der Temperatur an. Beim Schmelzpunkt des Metalles tritt eine diskontinuierliche Änderung der Löslichkeit ein. Beim Cu ist diese recht gering. Im flüssigen Ni oder Fe löst sich beim Schmelzpunkt aber erheblich mehr Wasserstoff als im kristallisierten Metall, und beim Pd findet sich die umgekehrte Beziehung.

Ändert das Lösungsmittel seinen Aggregatzustand, so ändert sich die Löslichkeit diskontinuierlich. Viele Stoffe, die sich im Wasser reichlich lösen, lösen sich im Eise in verschwindenden Mengen.

Ändert sich aber der Aggregatzustand des sich lösenden Stoffes, so bleibt seine Löslichkeit bei der Temperatur dieser Änderung dieselbe. Die beiden Löslichkeitskurven des Stoffes in den beiden verschiedenen Aggregatzuständen schneiden sich bei der Temperatur der Umwandlung (S. 150).

B. Die Gleichgewichte zwischen Dampf und Kristallen in Gegenwart von Flüssigkeiten

Diese Gleichgewichte sind zum Teil schon behandelt und im Raummodell Fig. 71 dargestellt. Doch fehlen noch: das Verdampfen der Gemenge zweier Kristallarten, die Gleichgewichte mit Dämpfen beim Auftreten von Verbindungen oder Mischkristallen und die kritischen Erscheinungen bei sehr verschiedener Flüchtigkeit beider Komponenten.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 129, 1907; **74**, 277, 1910; **77**, 591, 1911; Berl. Ber. **43**, 893, 1910.

1. Das Verdampfen der Gemenge zweier kristallisierter Komponenten bei konstanter und sich ändernder Temperatur.

Die hierbei eintretenden Vorgänge können aus dem ptx -Modell (Fig. 71) abgeleitet werden. Die Lage des Tripelpunktes von B zu dem von A und die Form der Dampfdruckkurve der an Kristallen gesättigten Lösungen, insbesondere die Lage ihres Maximums ist für diese Vorgänge von Bedeutung. Die Hauptpunkte des pt -Diagrammes (Fig. 88) sind folgende: A Tripelpunkt von A , B Tripelpunkt von B , F Quadrupelpunkt und M Maximalpunkt der Dampfdruckkurve der an B gesättigten Lösungen. Die relative Lage dieser Hauptpunkte zueinander kann folgende sein:

- I. B niedriger als F , M niedriger als A ;
- II. B niedriger als F , M höher als A ;
- III. B zwischen F und A , M niedriger als A ;
- IV. B zwischen F und A , M höher als A ;
- V. B höher als A , M höher als A ;
- VI. B niedriger als F , kein Maximum.

In Fig. 138 sind diese verschiedenen Lagen der Hauptpunkte des pt -Diagrammes für die eben aufgezählten sechs Fälle angegeben. Für bestimmte Drücke 1 bis 8 sind Schnittebenen parallel der xt -Ebene des Modells Fig. 71 gelegt. Die Schnittlinien dieser Ebenen mit den Flächen dieses Raummodells geben die typischen acht xt -Diagramme der Fig. 139 bis 146 wieder, aus denen man die Vorgänge beim Erwärmen der verschiedenen Gemenge von A - und B -Kristallen bei unveränderlichem Druck ablesen kann. Die Zustandsfelder sind mit den Buchstaben G (Dampf), A oder B (Kristalle von A oder B), und L (flüssige Mischungen von A und B) bezeichnet. Jedes xt -Diagramm ist mit der Nummer des betreffenden Schnittes durch ein Raummodell, das den pt -Diagrammen der Fig. 138 entspricht, bezeichnet.

Liegt die Schnittebene durch das betreffende Raummodell bei so niedrigen Drucken, daß sie nur die Reifflächen schneidet, so entspricht dieser Schnitt dem xt -Diagramm 1 (Fig. 139). Beim Erwärmen der Gemenge von A - und B -Kristallen tritt Sublimation des Eutektikums ein, wenn die Temperatur t_1 erreicht wird. Ihr folgt je nach der Zusammensetzung des Gemenges die Sublimation von A - oder B -Kristallen, bis sich die ganze Masse in Dampf verwandelt hat.

Liegt die Schnittebene durch das betreffende Raummodell bei einem Druck, der höher ist als die Drucke der Tripelpunkte von A und B , so entspricht das betreffende xt -Diagramm der Nummer 5 (Fig. 143). Beim Erwärmen schmilzt zuerst das Eutektikum der A - und B -Kristalle, dann lösen sich in dieser Schmelze A - oder B -Kristalle auf, und schließlich verdampfen die Schmelzen.

Bei Drucken, die zwischen den beiden liegen, deren xt -Diagramme den Nummern 1 und 5 entsprechen, kann zuerst Verdampfen oder Schmelzen, je nach der Zusammensetzung des Gemenges, eintreten. Dem Schmelzen folgt normalerweise das Verdampfen, es kann aber auch dem Verdampfen ein Schmelzen folgen, wie in den Diagrammen

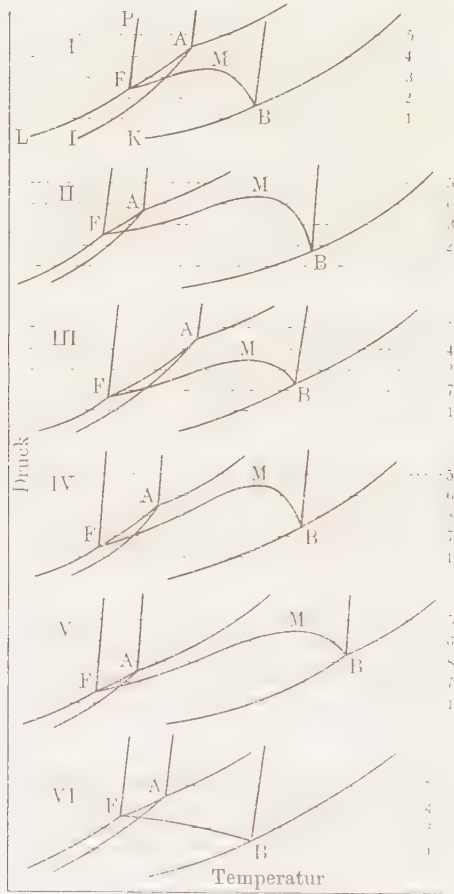


Fig. 138

2, 3 und 6, wo die B -reichen Gemenge bei t_5 zu schmelzen beginnen, nachdem ein großer Teil der A - und B -Kristalle sublimierte. Diese merkwürdige Erscheinung tritt auf solchen xt -Schnitten auf, auf denen die Löslichkeitskurve von B die Kurve des Beginns des Verdampfens schneidet.

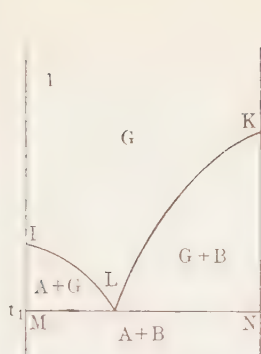


Fig. 139.

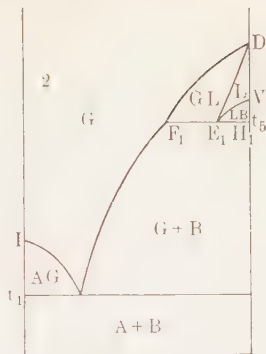


Fig. 140.



Fig. 141.

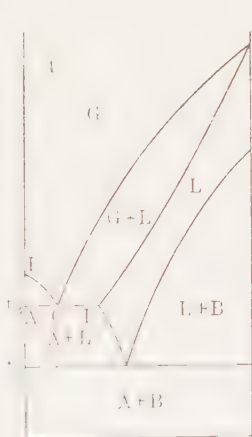


Fig. 142.

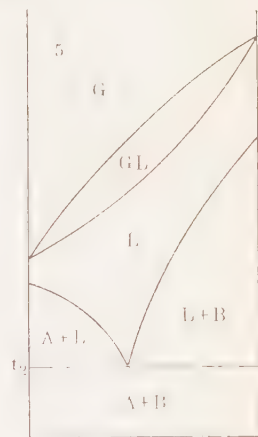


Fig. 143.

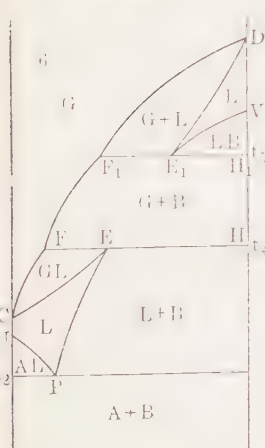


Fig. 144.

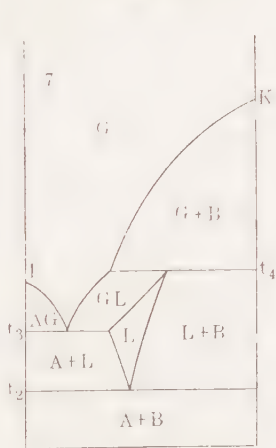


Fig. 145.

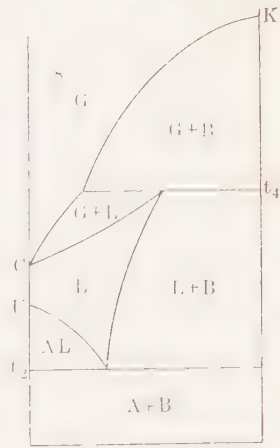


Fig. 146.

a) Mischungen von Kohlensäureschnee und Flüssigkeiten, die erst bei sehr tiefen Temperaturen kristallisieren.

Solche Mischungen werden als Kältebäder angewandt. In Fig. 147 entspricht der Punkt *J* der Sublimationstemperatur -79° des Kohlensäureschnees unter dem Druck 1 Atm.

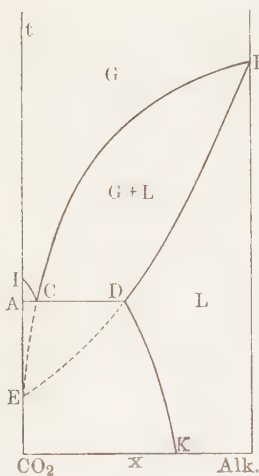


Fig. 147.

Die Kurve *EDF* ist die des Siedebeginns der Lösungen von CO_2 in Alkohol, und die Kurve *FCE* die des Siedeendes. Diese beiden Kurven sollten sich bei der Siedetemperatur der flüssigen Kohlensäure schneiden, doch ist diese unter dem Druck 1 Atm. nicht realisierbar (S. 7). Die Löslichkeitskurve des Kohlensäureschnees in Alkohol ist die Kurve *KD*. Sie schneidet die Kurve des Siedebeginns im Punkte *D*, in dem der Dampf *C*, Kohlensäureschnee und die Lösung *D* miteinander im Gleichgewicht sind. Die Temperatur dieses univarianten Gleichgewichtes ist abhängig vom Partialdruck der CO_2 . Verringert man ihn durch Abpumpen oder Durchblasen von Luft, so sinkt die Temperatur des Gleichgewichtes.

Mit Alkohol oder Äther läßt sich eine Temperatur von etwa -80° erreichen, mit Aceton bei 1 Atm. -88° und beim Durchblasen von Luft durch die Mischung -110° .

b) Der zweite Siedepunkt.

In den Schnittdiagrammen 3 (Fig. 141) und 6 (Fig. 146) spaltet sich die an *B*-Kristallen gesättigte Lösung *E* bei t_4 in *B*-Kristalle und den Dampf *F*. Es bleiben übrig *B*-Kristalle und ein Dampf von der Zusammensetzung zwischen *F* und F_1 . Bei weiterer Temperaturerhöhung wirkt der Dampf auf die *B*-Kristalle und es entsteht bei t_5 die an *B* gesättigte Lösung E_1 . Die Vorgänge bei weiterer Temperatursteigerung hängen vom Mischungsverhältnis des Dampfes und der *B*-Kristalle ab. *B*-reichere Gemenge von *A*- und *B*-Kristallen werden also bei t_2 teilweise flüssig, dann bei t_4 trocken, und bei t_5 bildet sich zwischen den *B*-Kristallen und dem Dampf wieder eine *B*-reichere Flüssigkeit. *Roozeboom* hat die Temperatur t_4 als den ersten und die Temperatur t_5 als den zweiten Siedepunkt der gesättigten Lösung bezeichnet. Der erste Siedepunkt ist die Temperatur, bei der die Temperatur beim Sieden der gesättigten Lösung schnell zu steigen beginnt. Der zweite Siede-

punkt kann nach Einleiten von überhitztem Dampf in die Schmelze von *B* beobachtet werden. Beim Abkühlen siedet die Schmelze, wenn die Temperatur t_5 erreicht wird, dabei scheiden sich aus der *A*-haltigen Flüssigkeit *B*-Kristalle aus. *Smits*¹⁾ hat für einige in Wasser gelöste Salze die ersten und zweiten Siedepunkte bestimmt.

Salz	Erster Siedepunkt	Zweiter Siedepunkt	Schmelzpunkt
KNO ₃	115	331	334
NaNO ₃	120	310	313
NaClO ₃	126	255	261
AgNO ₃	133	191	208
TiNO ₃	105	196	205

e) Die Abhängigkeit des Dampfdruckes gesättigter Lösungen von der Temperatur.

Der Dampfdruck einer gesättigten Lösung wird im allgemeinen mit der Temperatur wachsen. Wenn aber die Löslichkeit bei höheren Temperaturen sehr stark zunimmt, dann kann die hierdurch bedingte Dampfdruckerniedrigung die Dampfdruckerhöhung infolge der Temperatursteigerung übertreffen, und auf der Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen erscheint dann ein Maximum. Würde man die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen von Salzen in Wasser bis zu ihrer Schmelztemperatur verfolgen, bei der der Dampfdruck des Salzes noch sehr gering ist, so müßte auf dieser Dampfdruckkurve sich ein Maximum finden.

Die Änderung des Dampfdruckes über der gesättigten Lösung wird durch eine spezielle Form der Gleichung von *Clausius-Clapeyron* bestimmt, die sich aus der allgemeinen Form ergibt, wenn man für die Abhängigkeit des Dampfvolomens von p und T das Gesetz idealer Gase einführt. Diese spezielle Form lautet: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}$, q ist die Kondensationswärme eines Mol Wasser in einer sehr großen Menge gesättigter Lösung, die man sich in zwei Wärmen zerlegt denken kann: Die Kondensationswärme von 1 Mol Wasserdampf und die Lösungswärme einer Salzmenge, die sich bei der betreffenden Temperatur in 1 Mol Wasser löst. Beide Wärmen haben verschiedene Vorzeichen und da die erste mit wachsender Temperatur abnimmt, die zweite aber stark zunimmt, so wird q durch den Nullwert gehen müssen.

¹⁾ Kon. Akad. Wet., Amsterdam, Dezember 1901.

bevor die Temperatur des Schmelzpunktes erreicht ist. Dieser Temperatur entspricht die des maximalen Dampfdruckes über den gesättigten Lösungen.

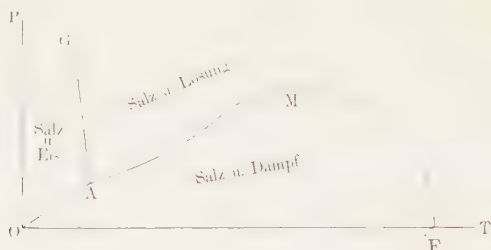


Fig. 148.

In Fig. 148 ist AMF die Dampfdruckkurve der an Salz gesättigten Lösungen, OA die Sublimationskurve des Eises. A gibt den Dampfdruck im kryohydratischen Punkte, und AG ist die Schmelzkurve des Kryohydrates.

2. Die Dampfdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur beim Auftreten von Verbindungen.

a) Die Verbindung schmilzt inkongruent.

Das Hydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$ schmilzt bei 32.6° unter Bildung einer gesättigten Lösung und des wasserfreien Salzes. Bei Wärmeentziehung bildet sich aus dem wasserfreien Salz und der gesättigten Lösung das Hydrat mit 10 aq zurück, doch ist es schwierig, diese Reaktion zu Ende zu führen, weil die Kristalle des wasserfreien Salzes von den Hydratkristallen umhüllt werden und weil dadurch die Einwirkung der Lösung auf das wasserfreie Salz behindert wird.

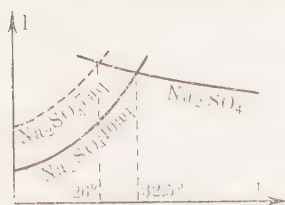


Fig. 149.

Bei der Gleichgewichtstemperatur ist die Lösung sowohl an wasserfreiem Salz als auch an Hydrat gesättigt, es müssen sich also die beiden Löslichkeitskurven des wasserfreien Salzes und des Hydrates schneiden. In Fig. 149 sind die Löslichkeitskurven angegeben. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt mit steigender Temperatur ein wenig ab, die des Hydrates mit 10 aq nimmt dagegen mit der Temperatur zu. Da die spontane Bildung des Hydrates mit 10 aq aus der übersättigten Lösung erst nach längerer Zeit erfolgt, ist es möglich, durch stärkere Unterkühlung ein instabiles Hydrat mit 7 aq herzustellen und seine Löslichkeit zu bestimmen. Im wesentlichen hat man den früher (S. 136) behandelten Fall des inkongruenten Schmelzens einer

Verbindung $A_m B_n$ in B -Kristalle und eine gesättigte Lösung sowohl beim Hydrat mit 10 aq als auch bei dem mit 7 aq.

Die Dampfdruckdifferenzen des Na_2SO_4 10 aq und der an Na_2SO_4 gesättigten Lösungen sind von *van't Hoff* ¹⁾ im Differentialtensiometer gemessen worden. Unter $32,6^\circ$ ist der Dampfdruck über dem Hydrat kleiner als über der an Na_2SO_4 gesättigten Lösung; mit wachsender Temperatur verkleinert sich diese Differenz und verschwindet bei $32,6^\circ$. Die mit 10 H_2O bezeichnete Dampfdruckkurve des Hydrates Fig. 150 liegt also unter der Dampfdruckkurve der an Na_2SO_4 gesättigten Lösung DA ; im Punkte A schneiden sich beide Kurven. In diesen Punkt trifft außerdem noch die Dampfdruckkurve der an Na_2SO_4 10 aq gesättigten Lösungen, da die an Na_2SO_4 und Na_2SO_4 10 aq gesättigten Lösungen bei $32,6^\circ$ identisch sind. Da bei einer niedrigeren Temperatur die an Na_2SO_4 10 aq gesättigte Lösung weniger Salz enthält als die an Na_2SO_4 gesättigte Lösung, so muß die Dampfdruckkurve 10 aq der an Na_2SO_4 10 aq gesättigten Lösungen über der Dampfdruckkurve DA der an Anhydrid gesättigten Lösungen liegen. Wird der Druck über den des Punktes A erhöht, so verschwindet der Dampf und t und p ändern sich auf der Kurve AB , deren Verlauf (S. 175) eingehend untersucht wurde. Im Punkte D findet man für das Hydrat mit 7 aq ganz analoge Verhältnisse.

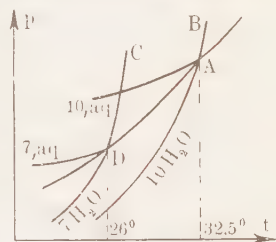


Fig. 150.

b) Die Verbindung schmilzt kongruent.

Bei der Schmelztemperatur der Verbindung wird die Lösungswärme $q = -\infty$, da erst eine unendliche Menge der Verbindung mit einem Mol ihrer Komponente die gesättigte Lösung bildet. Infolgedessen muß auch $\frac{dp}{dT} = -\infty$ werden, oder die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen wird beim Schmelzpunkt der Verbindung rückläufig.

Durch Messungen der Dampfdrucke über den gesättigten Lösungen von CaCl_2 6 aq hat *Roozeboom* ²⁾ diesen von ihm gezogenen

¹⁾ *H. A. van't Hoff*, Vorlesungen über theoretische Chemie 1, 52 u. 58, 1901.

²⁾ *Rec. trav. chim. des Pays-Bas* 8, 78.

Schluß bestätigt. In Fig. 151 sind auf der xt -Ebene DA die Löslichkeitskurve des Eises in CaCl_2 -Lösungen und AFH die Löslichkeitskurve des CaCl_2 6aq, dessen kongruenter Schmelzpunkt bei F liegt. Auf

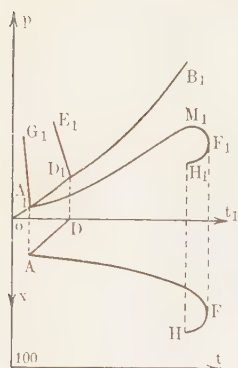


Fig. 151.

der pt -Ebene sind OD_1 die Sublimationskurve des Eises, D_1B_1 die Dampfdruckkurve des Wassers und D_1E_1 die Schmelzkurve des Eises. Der Dampfdruck über AD ist gleich dem Dampfdruck des Eises. A_1G_1 ist die Schmelzkurve des Kryohydrates, bestehend aus Eis und CaCl_2 6aq. Die Raumkurve $A_1M_1F_1H_1$, die über der Löslichkeitskurve von CaCl_2 6aq verläuft, gibt die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen an. Beim Schmelzpunkt F wird im Punkte F_1 die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen rückläufig. Bevor dieser Punkt erreicht wird, muß sie durch einen Maximalpunkt gehen, indem q durch den Nullwert geht.

e) Die Dampfdrucke der Mischungen von Cl_2 und J_2 .

Ein anderes Beispiel der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zusammensetzung und der Temperatur bei der Bildung von Verbindungen ist von *Stortenbecker*¹⁾ untersucht worden. Cl_2 und J_2 bilden zwei Verbindungen: JCl und JCl_3 . Das Schmelzdiagramm der Mischungen von Cl_2 und J_2 ist auf der xt -Ebene der Fig. 152 dargestellt. Auf der x -Achse ist der Molenbruch aufgetragen. Beide Verbindungen schmelzen kongruent. Dementsprechend treten auf ihren Löslichkeitskurven die Temperaturmaxima f und F auf. Die Gleichgewichtstemperaturen sind den ausgezeichneten Punkten beige-schrieben. Der eutektische Punkt, in dem die Kristalle von JCl_3 und Cl_2 mit einer doppelt-gesättigten Lösung im Gleichgewicht sind, liegt nahe bei -100° , und der Jodgehalt dieser Lösung ist sehr gering. Die beiden anderen eutektischen Punkte sind H und B . Welche Kristallarten mit den flüssigen Mischungen bei den Temperaturen der Gleichgewichtskurven im Gleichgewicht sind, ist aus dem Diagramm abzulesen.

Auf der pt -Ebene, die im Raummodell auf der xt -Ebene senkrecht steht, hier also ungeklappt ist, sind die Dampfdruckkurven der gesättigten Lösungen, die Dreiphasenkurven, gezeichnet. Die ausgezeichneten Punkte dieser Kurven sind durch gestrichelte Senkrechte mit denen der xt -Ebene verbunden, so daß man sich leicht vorstellen kann, wie die pt -Kurven über den tx -Kurven verlaufen.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 11, 1889.

Die in der Fig. 152 nicht gezeichnete Dampfdruckkurve der Cl_2 -Kristalle liegt über der Dampfdruckkurve D_1D_2 der an Cl_2 -Kristallen gesättigten Lösungen, die über dem eutektischen Punkte die Dampfdruckkurve der an JCl_3 -Kristallen gesättigten Lösungen schneidet. Die entsprechenden Kurven der xt -Ebene sind nicht gezeichnet. Ganz analog ist die Lage der entsprechenden Dampfdruckkurven beim Tripelpunkte des J_2 im Punkte C_1 . Nur in der Form ist die

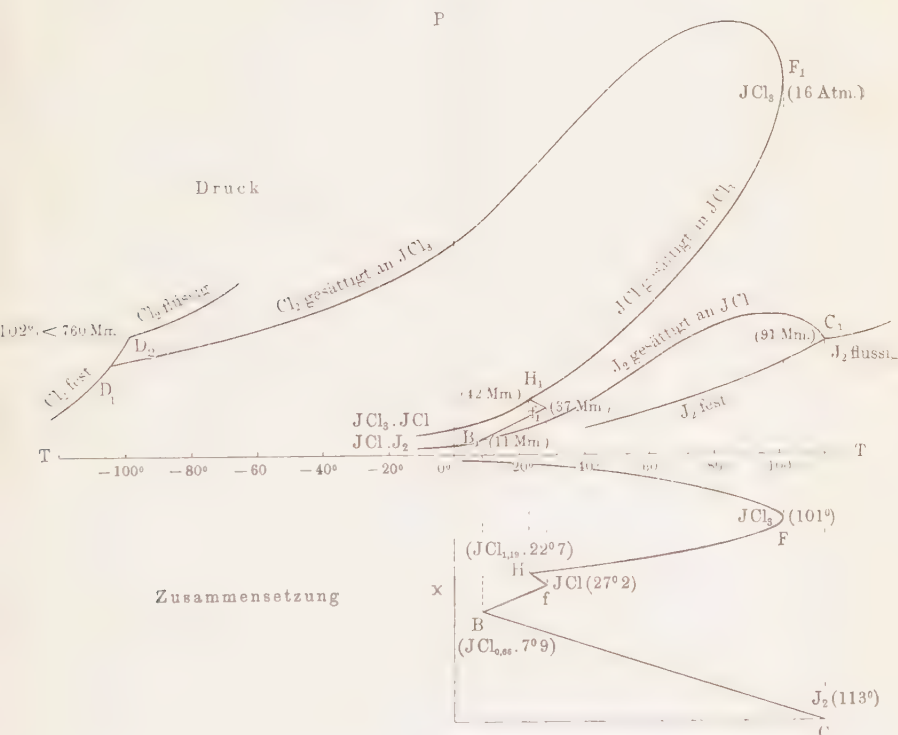


Fig. 152.

Kurve D_1D_2 von der Kurve C_1B_1 unterschieden, auf dieser findet sich ein Maximum, das auf jener fehlt. Deutlich ist das Maximum der Dampfdruckkurve $D_1F_1H_1$ der an JCl_3 -Kristallen gesättigten Lösungen ausgeprägt, während es auf der Dampfdruckkurve $H_1f_1B_1$ der an JCl -Kristallen gesättigten Lösungen fehlt, weil es von der Fläche $D_1F_1H_1$ überdeckt wird. In den Punkten F_1 und f_1 der beiden Dampfdruckkurven der an JCl_3 oder an JCl gesättigten Lösungen geht q durch den Wert $-\infty$, die Dampfdruckkurve wird hier rückläufig.

Diese Punkte sind zugleich die Tripelpunkte der Verbindungen, in die außer der Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen noch die der Schmelze und der Kristalle sowie die Schmelzkurve treffen.

3. Die Gleichgewichte zwischen Mischkristallen, ihren Schmelzen und Dämpfen.

Die Dampfdrucke der Mischkristalle von Naphthalin und β -Naphthol wurden von *Speranski*¹⁾ bestimmt und die von p-Dichlor- und p-Dibrombenzol nebst der Zusammensetzung der Dämpfe und Mischkristalle von *Küster*²⁾. *H. R. Kruyt*³⁾ erweiterte diese Untersuchungen durch Bestimmung der Drucke der Dreiphasengleichgewichte und der Zusammensetzung der drei im Gleichgewicht befindlichen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Fig. 153 ist ein ptx -Modell wiedergegeben. P und O sind die Tripelpunkte der beiden Komponenten. Bei Temperaturen unterhalb

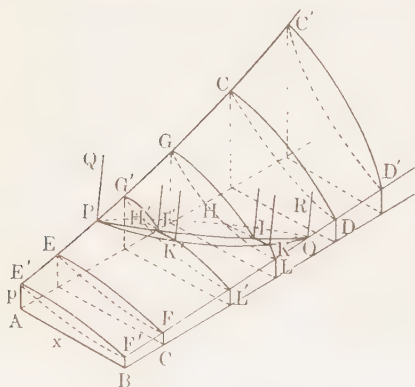


Fig. 153.

der der beiden Tripelpunkte werden auf den xt -Schnitten zwei Kurven, die Gleichgewichte zwischen den Mischkristallen und ihren Dämpfen, beschrieben. Die gestrichelte Kurve der Kurvenpaare $E'F'$ und EF bezieht sich auf den Dampf, die voll ausgezogene auf die Mischkristalle. Ein wesentlicher Unterschied in der Beschreibung dieser Gleichgewichte und denen flüssiger Mischungen mit ihren Dämpfen besteht nicht. Bei Temperaturen zwischen denen der beiden Tripel-

punkte werden bei unveränderlicher Temperatur und bei einem bestimmten Druck ein Mischkristall, eine Schmelze und ein Dampf von bestimmter Zusammensetzung miteinander im Gleichgewicht sein. Da die Drucke und die Temperaturen der drei Phasen einander gleich sind, so liegen die drei Punkte, die den Zustand der drei Phasen im Gleichgewicht angeben, auf einer Geraden parallel der x -Achse bei ihrem gemeinsamen pt -Wert. Durch Parallelbewegung dieser Geraden auf der Raumkurve $PK'KO$ entsteht eine Fläche, in der drei Kurven verlaufen, deren Projektionen auf die xt -Ebene die Zusammen-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 70, 1903; **51**, 45, 1905.

²⁾ Ebenda **51**, 222, 1905.

³⁾ Ebenda **79**, 657, 1912.

setzungen der drei Phasen bei derselben Temperatur angeben. Die Reihenfolge dieser drei Raumkurven ist folgende. Die Kurve der Mischkristalle $PK'KO$ verläuft bei den tiefsten Temperaturen, ihr folgt die der Schmelzen $PJ'JO$ und dieser die der Dämpfe $PH'HO$. Diese Kurve geht durch die Knickpunkte H der Reifkurven. Die Kurven der Mischkristalle $PK'KO$ und die der Schmelzen $PJ'JO$ gehen durch je ein Punktpaar KJ , das die Differenz der x -Werte des Mischkristalles und der mit ihm im Gleichgewicht befindlichen Schmelze angibt. In die Punkte KJ treffen die schnell zu hohen Drucken verlaufenden Linienpaare, welche für einen pt -Punkt die x -Werte der Schmelze und der mit ihm im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle angeben.

In Fig. 154 sind auf der xt -Ebene die Molenbrüche des p-Dibrombenzols in seinen Mischkristallen mit dem p-Dichlorbenzol aufgetragen. Vom Schmelzpunkte des p-Dichlorbenzols bei 52° bis zum Schmelzpunkt des p-Dibrombenzols verlaufen drei Kurven, welche für jede Temperatur die Zusammensetzung der drei Phasen angeben. Bei derselben Temperatur ist der Mischkristall reicher an der Komponente mit dem höheren Schmelzpunkte als die Schmelze, und dasselbe gilt für die Schmelze in ihrer Beziehung zum Dampf. Der Druck über den drei Phasen im Gleichgewicht ist auf der pt -Ebene dargestellt. Auf dieser Dampfdruckkurve tritt ein ausgeprägtes Maximum auf.

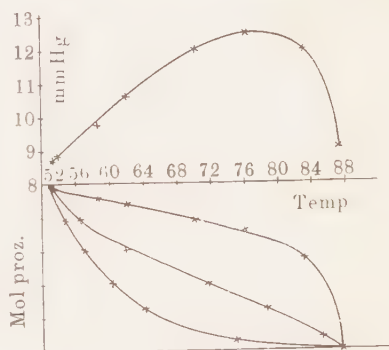


Fig. 154.

4. Die Gashydrate.

Schon *Davy* hatte gefunden, daß beim Abkühlen von Chlorwasser sich Kristalle eines Chlorhydrates abscheiden. *Villari*¹⁾ hat die Zahl dieser Hydrate vermehrt, indem er für N_2O , CO_2 , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CH_3Cl , CH_3F und die Dämpfe von C_2H_5Cl , CH_3J , CH_2J_2 die Bildung von Gashydraten nachwies. Auch H_2S , H_2Se , H_3P , H_3As und H_3Sb bilden nach *Forcrand*²⁾ Gashydrate. Neuerdings hat dieser Forscher³⁾ auch Hydrate von Krypton und Argon hergestellt und näher

¹⁾ Ann. chim. phys. (7) **11**, 289, 1897.

²⁾ Ebenda **26**, 247, 1902.

³⁾ C. r. **176**, 355, 1923.

untersucht. Daß es sich bei diesen kristallinen Ausscheidungen nicht um Eis handelt, geht aus der Tatsache hervor, daß diese Körper bei relativ geringem Druck über 0° beständig sind. Durch den Druck von Fremdgasen, H_2 , O_2 oder N_2 , von 20 bis 100 Atm. wird der Schmelzpunkt der Gashydrate stark erhöht. Die meisten Gashydrate schmelzen zu zwei Flüssigkeitsschichten, einer an Gasen reichen und einer an Wasser reichen. Die Zusammensetzung der Gashydrate ist in den meisten Fällen nicht sichergestellt. Für das Bromhydrat fand *Giran*¹⁾ auf Grund der thermischen Analyse die

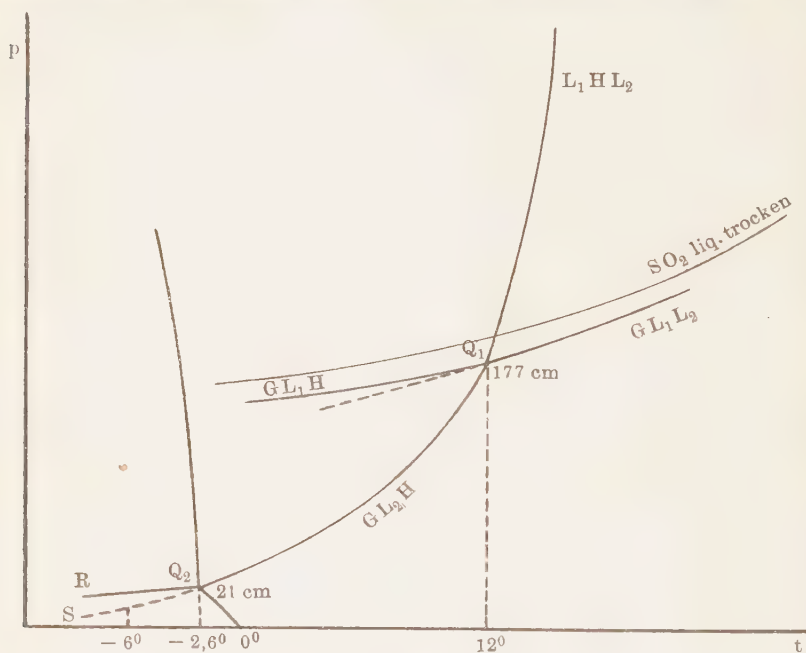


Fig. 155.

Zusammensetzung $Br_2 \cdot 8 H_2O$. Nach *Villard* ist die Kristallform aller Gashydrate die reguläre, und die Keime des einen wirken impfend auf die Lösungen des anderen.

Von *Roozeboom*²⁾ wurden die Drücke der Dreiphasengleichgewichte bestimmt, an denen das Schwefeldioxydhydrat (SO_2 6aq) sich beteiligt. Im Quadrupelpunkte Q_1 der Fig. 155 sind im Gleichgewicht: das Hydrat, Lösung von SO_2 in Wasser L_2 mit 0,08 Mol SO_2 , Lösung von Wasser in SO_2 L_1 mit 0,95 Mol SO_2 und der Dampf mit 0,06 Mol

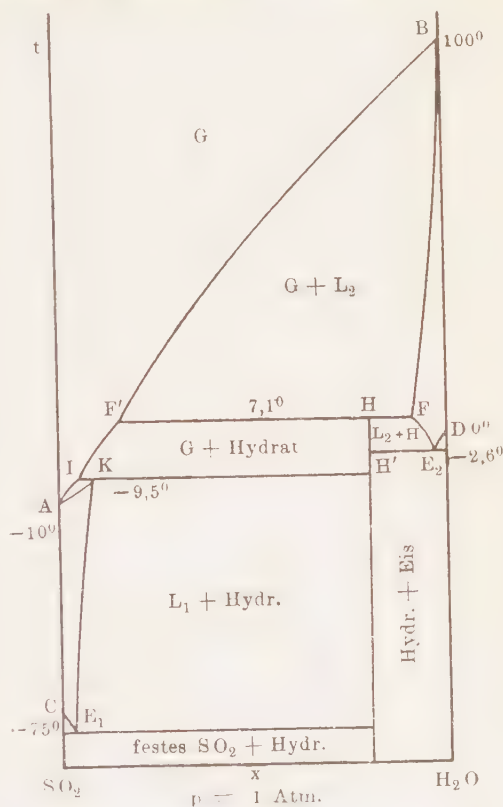
¹⁾ C. r. 159, 246, 1914.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 3, 29, 1884; 4, 65, 1885.

Wasser. Vom Quadrupelpunkt Q_1 zum Quadrupelpunkt Q_2 geht die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen des Hydrates GL_2H . Sinkt der Druck unter diese Kurve, so zerfällt das Hydrat in die Lösung L_2 und Dampf. Bei $7,1^0$ ist der Druck über der gesättigten Lösung gleich 1 Atm. Bei Temperaturen unter $7,1^0$ scheidet sich also beim Einleiten von SO_2 in H_2O schließlich das Hydrat aus; es kann durch weiteres Einleiten die ganze Lösung L_2 in das Hydrat verwandelt werden. Im Quadrupelpunkt Q_2 ist der SO_2 -Gehalt der gesättigten Lösung auf 0,023 Mol SO_2 gesunken und auch der Dampf ist wasserreicher geworden, er enthält hier 0,02 Mol Wasser. In Q_2 sind im Gleichgewicht miteinander Dampf, Hydrat, Lösung L_2 und Eis. Die Verlängerung der Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen Q_2S bezieht sich auf instabile Zustände, die Lösungen sind in bezug auf Eis übersättigt.

In beiden Quadrupelpunkten schneiden sich je vier Gleichgewichtskurven. Im Punkte Q_1 schneiden sich die Dampfdruckkurven der an Hydrat gesättigten Lösungen GL_2H und GL_1H und die der beiden an SO_2 und an Wasser reichen Schichten GL_1L_2 . Die beiden letzteren Dreiphasenkurven schneiden sich unter einem sehr kleinem Winkel. Schließlich trifft in den

Punkt Q_1 noch die Schmelzkurve des Hydrates, auf der es mit zwei flüssigen Schichten im Gleichgewicht ist. Auf dieser Kurve nimmt $\frac{dT}{dp}$ ziemlich schnell mit wachsendem Druck ab, so daß auf ihr das Maximum der Gleichgewichtstemperatur aller Wahrscheinlichkeit nach bei nicht zu hohen Drucken überschritten werden kann. Bei der



maximalen Gleichgewichtstemperatur geht die Volumänderung beim Schmelzen von positiven Werten durch Null zu negativen Werten.

Im Punkte Q_2 schneiden sich ebenfalls vier Gleichgewichtskurven. Die Dampfdruckkurve der an Hydrat gesättigten Lösungen GL_2H , die Dampfdruckkurve der an Eis gesättigten Lösungen, die von 0° bis zum kryohydratischen Punkt Q_2 geht, die Kurve RQ_2 , die Sublimationskurve der Gemenge der Kristalle von Hydrat und Eis, und die Schmelzkurve der kryohydratischen Gemenge von Eis- und Hydratkristallen.

Auf Grund des pt -Diagrammes ist von Büchner¹⁾ das xt -Diagramm der Mischungen von SO_2 und H_2O für $p = 1$ Atm. skizziert worden (Fig. 156). Die Deutung dieses Diagrammes wird keine Schwierigkeiten verursachen.

5. Die Gleichgewichte zwischen Dampf, Flüssigkeit und Kristallen bei sehr verschiedener Flüchtigkeit beider Komponenten.

Wenn der Schmelzpunkt der einen Komponente unterhalb der kritischen Temperatur der anderen Komponente liegt, so gilt das pt -Diagramm Fig. 73. Die Dampfdruckkurven der gesättigten Lösungen

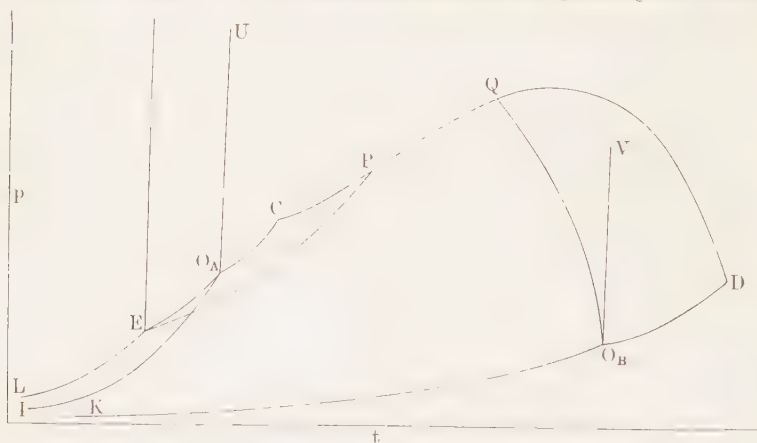


Fig. 157.

$O_A E$ und $O_B E$, die von den Tripelpunkten O_A und O_B zur eutektischen Temperatur gehen, verlaufen dann tief unterhalb der kritischen Kurve CD . Wenn aber der Tripelpunkt O_B von B (Fig. 157) bei höherer Temperatur als der kritische Punkt C der Dampfdruckkurve von A liegt, dann kann die Dampfdruckkurve der an B -Kristallen gesättigten

¹⁾ Die heterogenen Gleichgewichte II, 2. Systeme mit zwei flüssigen Phasen, S. 198.

Lösungen O_BQPE die kritische Kurve $CPQD$ schneiden in den Punkten P und Q . Zwischen diesen beiden Punkten treten beim Erhitzen der betreffenden Mischungen, die aus B -Kristallen und einem an B -Kristallen gesättigten Dampf bestehen, bei konstantem Volumen keine Schmelzercheinungen ein, sondern die B -Kristalle gehen in den A -haltigen Dampf über und verschwinden bei einer Temperatur, die von der Zusammensetzung des Dampfes abhängt. In den Punkten Q und P tritt zwischen dem Dampf und der an B -Kristallen gesättigten Lösung die kritische Erscheinung ein. Beim Überschreiten der beiden Stücke CP und DQ der kritischen Kurve treten die kritischen Erscheinungen auf zwischen Dampf und ungesättigten Lösungen, also in Abwesenheit von B -Kristallen.

a) Kritische Erscheinungen,
an denen nur ungesättigte Lösungen beteiligt sind.

Nachdem man die kritischen Erscheinungen in Einstoffsystemen kennengelernt hatte, legte man sich die Frage vor, wie sich die Lösung eines nicht oder schwer flüchtigen Stoffes beim Erhitzen verhalten würde. Man war geneigt zu glauben, daß sich beim Überschreiten der kritischen Temperatur des Lösungsmittels der nicht flüchtige Stoff im festen Zustande ausscheiden würde, da sich feste Stoffe in Dämpfen nicht merklich lösen. Man war sehr erstaunt, daß diese Erwartung nicht zutraf. Man hatte nicht berücksichtigt, daß dichte Dämpfe ein sehr viel größeres Lösungsvermögen haben können als verdünnte Dämpfe. *Hennay* und *Hogarth*¹⁾ konnten zeigen, daß eine Lösung von Kobaltchlorid in Alkohol beim Auftreten der kritischen Erscheinung zwischen ihr und ihrem Dampf das Salz nicht ausscheidet, sondern daß der Dampf über der kritischen Temperatur wie die Lösung unter derselben gleich gefärbt waren.



Fig. 158.

Durch den Zusatz von schwerer flüchtigen Stoffen wird die kritische Temperatur des Lösungsmittels erhöht. Ein Zusatz von 1 Mol-Proz.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 30, 485, 1880.

eines festen Stoffes zu SO_2 erhöht dessen kritische Temperatur um rund 12° und ein solcher Zusatz zu NH_3 bewirkt eine Erhöhung von rund $13^{01)}$.

Einen tieferen Einblick in die Zustandsänderungen beim Erhitzen der Gemenge von A und B gewinnt man bei der Betrachtung des vx -Diagrammes (Fig. 158). Für eine Temperatur zwischen dem höheren Schmelzpunkt von B und dem tieferen von A wird das Dreiphasengleichgewicht zwischen der an B -Kristallen gesättigten Lösung und ihrem Dampf bestehen. Die spezifischen Volumen dieser drei Phasen sind die Punkte h , e und f . Eine Mischung, deren vx -Punkt in das Dreieck hef fällt, spaltet sich in B -Kristalle h , die Flüssigkeit e und den Dampf f . Außerdem gibt es noch drei Zweiphasenfelder: Dampf und Kristalle ($G + B$), Dampf und Flüssigkeit ($G + L$) und B -Kristalle und Flüssigkeit ($L + B$). Die gestrichelten Konoden verbinden die vx -Punkte der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen. Obwohl das Volumen mit abnehmendem Druck zunimmt, ist angenommen, daß die dadurch bedingte Änderung des Volumens h der B -Kristalle verschwindend klein ist. Dementsprechend laufen die Konoden alle in den Punkt h .

Um die Zustandsänderungen bei wachsender Temperatur bis in die Nähe des Schmelzpunktes von B zu übersehen, sind in Fig. 159 fünf Dreiphasendreiecke hfe für fünf Temperaturen gezeichnet. Ihre

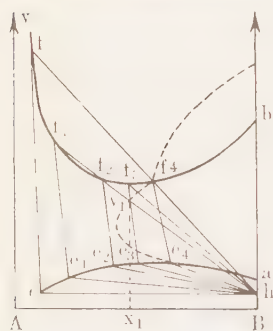


Fig. 159.

Ecken f, f_1, f_2 usw. liegen auf der Kurve f , f_3, b , die das spezifische Volumen des Dampfes über den an B -Kristallen gesättigten Lösungen bei den Temperaturen t, t_1, t_2 usw. angibt. Da der Druck auf der Dreiphasenkurve der pt -Ebene in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum bei t_3 hat, so wird auf der Kurve des spezifischen Volumens fb in der Nähe dieser Temperatur ein Minimum auftreten. Die Kurve ea , auf der die spezifischen Volumina der an B -Kristallen gesättigten Lösungen liegen, wird von einer Geraden nicht wesentlich abweichen.

Ein Gemenge x_1 von A und B , dem das Volumen v_1 geboten wird, liegt bei der Temperatur t im Dreiphasendreieck hfe und wird daher aus drei Phasen bestehen. Bei der Temperatur t_1 liegt sein Punkt auf der Seite hf_1 des Dreiphasendreiecks hf_1e_1 , das Gemenge wird daher keine Flüssigkeit mehr enthalten. Erst wenn beim Überschreiten der Temperatur t_2 der Punkt v_1 wieder in ein Dreiphasendreieck fällt,

¹⁾ Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 447, 1903.

tritt die gesättigte Lösung wieder auf. Bei weiterer Temperatursteigerung fällt der Punkt v_1 auf die Dreiecksseite f_3e_3 , dann besteht die Mischung nur aus Flüssigkeit und Dampf. Bei weiterer Temperatursteigerung verschwindet die Flüssigkeit bei der Temperatur t_4 und es bleibt nur ungesättigter Dampf übrig. Bezeichnet man mit B , L und G die Kristalle, ihre gesättigte Lösung und deren Dampf, so hat man bei den Temperaturen folgende Zustandsänderungen:

$$\begin{array}{ccccccc} & t_1 & & t_2 & & t_3 & & t_4 \\ B & L & G & B & G & B & L & G & L & G & G \end{array}$$

Man kann also aus der Fig. 159 die Zustandsänderungen bei wachsender Temperatur und konstantem Volumen ablesen.

In der folgenden Tabelle sind die Felder angegeben, in denen der px -Punkt anfänglich liegen soll. Diesen Feldern sind beigeschrieben die Phasen, aus denen die Mischung besteht, und diesen die Phasen, die sich bei Temperaturerhöhung aus den vorhergehenden bilden.

1.	$f f_4 b$	BG, G
2.	$f f_2 f_4$	BLG, BG, G
3.	$f e m f_2$	BLG, LG, G
4.	$f_2 f_4 n m$	BLG, BG, BLG, LG, G
5.	$f_4 m a b$	BG, BLG, LG, G
6.	$e m h$	BLG, BL, L
7.	$m n h$	BLG, BG, BLG, BL, L
8.	$n a h$	BG, BLG, BL, L
9.	$n e h$	BLG, BL, L

Die Punkte m und n sind die Schnittpunkte der Geraden fh und f_2h mit der Kurve ea .

b) Kritische Erscheinungen treten auch an gesättigten Lösungen auf.

Wenn der Schmelzpunkt der einen Komponente über der kritischen Temperatur der anderen liegt, dann kann die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen die kritische Kurve schneiden (Fig. 157) und dann müssen in den Schnittpunkten P und Q kritische Erscheinungen an gesättigten Lösungen auftreten. Das heißt, die gesättigte Lösung wird mit ihrem Dampf identisch in Gegenwart der Kristalle des höher schmelzenden Stoffes.

Einen weiteren Einblick gewährt das px -Diagramm Fig. 160. Für die Mischungen von A und B sind für eine Reihe von Temperaturen die px -Kurven der verschiedenen Gleichgewichte angegeben. Bei der Temperatur T_1 , der kritischen von A , gibt die Kurve K_1F_1 die Drucke über den an B -Kristallen gesättigten Lösungen. Die Horizontale $F_1E_1H_1$ bezieht sich auf das Dreiphasengleichgewicht, Dampf F_1 , Flüssigkeit E_1 und B -Kristalle H_1 . Bei Drucken, die höher sind als der von $F_1E_1H_1$, sind entweder die Dampf-mischungen der Kurve F_1C mit den unge-

sättigten Lösungen der Kurve CE_1 im Gleichgewicht oder die gesättigten Lösungen der Linie E_1T_1 mit B -Kristallen. Der Punkt m_2 ist ein kritischer Punkt, er gibt den maximalen Druck an, bei dem

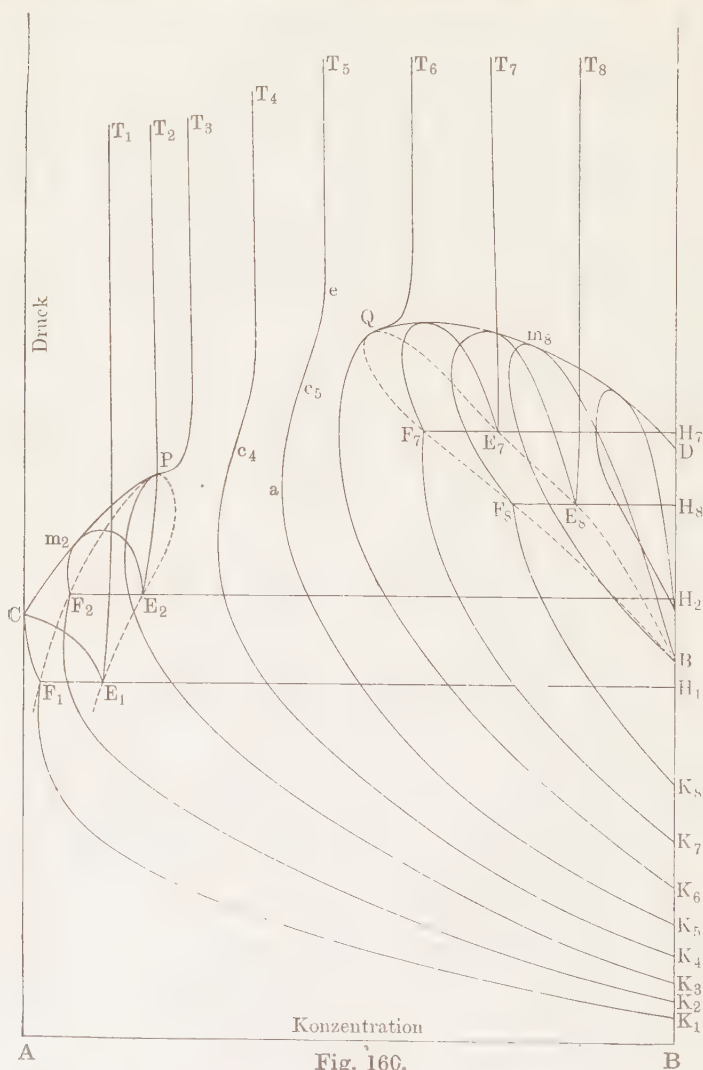


Fig. 160.

noch Dampf und Flüssigkeit miteinander im Gleichgewicht bestehen können. Von der Temperatur T_3 ab tritt eine Kondensation des mit B -Kristallen gesättigten Dampfes zu einer Flüssigkeit nicht mehr ein.

Die Dampfdruckkurve der an *B*-Kristallen gesättigten Dämpfe geht kontinuierlich in die Löslichkeitskurve der *B*-Kristalle über. In ähnlicher Weise würde im Einstoffsystem die Sublimationskurve kontinuierlich in die Schmelzkurve übergehen, wenn es keine Dampfdruckkurve der Flüssigkeit gäbe. Steigert man den Druck bei konstanter Temperatur in den Gemengen von *B*-Kristallen und Dampf-mischungen, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen die Punkte *P* und *Q* fallen, so erhält man bei keiner Temperatur Gleichgewichte zwischen zwei isotropen Phasen. Liegt die Temperatur zwischen T_3 und T_6 , so scheiden sich bei Drucksteigerung *B*-Kristalle ab, die aber bei weiterer Drucksteigerung wieder verschwinden. In Gemengen anderer Zusammensetzung tritt dagegen bei Drucksteigerung Flüssigkeitsbildung ein, wenn die Temperatur unterhalb T_3 und oberhalb T_6 liegt, und es können flüssige Mischungen von *A* und *B* einerseits mit ihren Dämpfen und andererseits mit *B*-Kristallen im Gleichgewicht sein. Die beiden gestrichelten Kurven $F_1F_2PE_2E_1$ und $BF_8F_7QE_7E_8$ geben die Zusammensetzungen der an den univarianten Gleichgewichten beteiligten Dämpfe und gesättigten Lösungen an. Der Punkt *B* ist der Schmelzpunkt von *B*, für den hier ein hoher Dampfdruck bei seinem Schmelzpunkt angenommen ist, der von der Größenordnung des kritischen Druckes *C* von *A* ist.

In Fig. 161 sind die Resultate verzeichnet, die *Smits*¹⁾ beim Erhitzen der Mischungen von Anthrachinon und Äther fand. Er beobachtete für verschiedene Mischungen die Temperatur, bei der im geschlossenen Rohr nach Schütteln das Anthrachinon sich vollständig auflöste. Die Kurven $EE'P$ und QB geben diese Temperaturen wieder. Bei weiterem Erhitzen werden der Dampf und die Lösung auf den Kurvenstücken CP und QD identisch. In *P* und *Q* werden der Dampf und die gesättigte Lösung identisch in Gegenwart von Anthrachinonkristallen. In den Mischungen zwischen *P* und *Q* ist der flüssige Äther bei tieferen Temperaturen verdampft, und zwischen 200 und 250° verdampfen ohne Auftreten geringer Mengen von Lösungen die Anthrachinonkristalle. Beim Erhitzen des Gemenges mit 10 Proz. Anthrachinon und 90 Proz. Äther bildet sich zwischen den Kristallen die sättigte Lösung *E*, deren Anthrachinongehalt zuerst auf EE' wächst und dann bis zum Punkt *P* abnimmt.

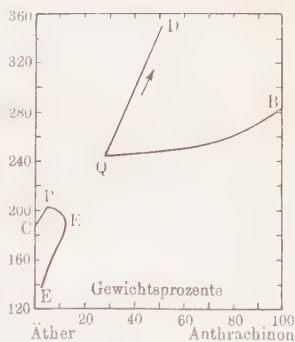


Fig. 161.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 663, 1903.

VI. Die Form der Löslichkeitsisobaren und der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit.

a) Die Löslichkeitsisobaren.

Der Druckeinfluß auf die Löslichkeit ist sehr gering, so daß die Form der Löslichkeitskurven in den $x t$ -Diagrammen für kleine Druckintervalle sich nicht ändert, obwohl sich der Dampfdruck der gesättigten Lösung mit der Temperatur ändert. Die Löslichkeitsisobaren verlaufen vom Schmelzpunkt des gelösten Stoffes B ($x = 1$) mit sinkender Temperatur bis zu sehr geringen Konzentrationen von B , also zu sehr kleinen Werten von x , wenn die Löslichkeitsisobare von B nicht von der des Stoffes A , des Lösungsmittels, geschnitten wird. Der bei tieferen Temperaturen verlaufende Teil der Löslichkeitsisobare wird schlechtweg als Löslichkeitskurve bezeichnet und der bei höheren Temperaturen verlaufende häufig als Schmelzkurve, weil er den Einfluß wechselnder Mengen von A auf den Schmelzpunkt von B zum Ausdruck bringt. Auf der ganzen Löslichkeitsisobare handelt es sich um Gleichgewichte zwischen B -Kristallen mit einer Flüssigkeit, deren B -Gehalt mit sinkender Temperatur abnimmt.

Aus der Theorie der verdünnten Lösungen lassen sich für beide Enden der Löslichkeitsisobaren einfache Gleichungen angeben, wie *van 't Hoff*¹⁾ gezeigt hat.

Durch kleine Zusätze von A zur Schmelze von B , die mit B -Kristallen im Gleichgewicht ist, wird diese Gleichgewichtstemperatur erniedrigt, wenn die B -Kristalle kein A in sich aufnehmen. Diese Gefrierpunktserniedrigung ΔT wird bestimmt durch die absolute Temperatur des Schmelzpunktes T_0 und die Schmelzwärme Q von B in Grammkalorien pro Grammmoleküle:

$$\Delta T = \frac{0,02 T_0^2}{Q}. \quad (1)$$

Wenn umgekehrt der B -Gehalt der Lösung klein ist, so ergibt sich für den Molenbruch x von B der gesättigten Lösung in Abhängigkeit von T die Gleichung:

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{Q}{2 T^2}. \quad (2)$$

Q ist die Lösungswärme von 1 Mol B in einer sehr großen Menge gesättigter Lösung bei der Temperatur T . Die Gleichung (1) ist eine spezielle Form dieser Gleichung, die aus dieser abgeleitet werden kann.

¹⁾ Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl. 21, 17, 1886.

Von *S. Schröder*¹⁾ und *van Laar*²⁾ ist untersucht worden, unter welchen Bedingungen sich die ganze Löslichkeitsisobare durch die Differentialgleichung (2) darstellen läßt. Integriert man die Differentialgleichung (2) unter folgenden Annahmen: 1. Die Lösungswärme ist gleich der Schmelzwärme beim Schmelzpunkt T_0 2. Aus den Lösungen scheiden sich nur reine *B*-Kristalle aus 3. Die Schmelze besteht nur aus zwei Molekülarten, also *A* und *B* sind normale Flüssigkeiten und bilden keine Verbindungsmoleküle in ihren flüssigen Mischungen, so ergibt sich:

$$\ln x = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

oder

$$-\ln x = \frac{Q}{2 T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right).$$

Berechnet man für einen Schmelzpunkt von $T_0 = 1200^\circ$ und die Q -Werte 7200, 4800, 2400 und 600 cal pro Mol *B*, die x -Werte von *B* der an *B*-Kristallen gesättigten Lösungen für verschiedene Temperaturen, so findet man die in der Fig. 162 angegebenen Werte. Jede dieser Löslichkeitskurven ist mit ihrem Werte $\varphi = \frac{Q}{T_0}$ beziffert. Bei großen φ -Werten ist die Löslichkeitskurve in ihrem ganzen Verlauf konkav zur x -Achse gekrümmt. Bei kleineren φ -Werten ist sie aber bei höheren Temperaturen konvex und bei tieferen konkav zur x -Achse gekrümmt. Daher tritt auf diesen Kurven ein Wendepunkt auf, der durch einen Kreis bezeichnet ist. Außerdem sind in Fig. 162 noch Kurven dargestellt, die für einen Schmelzpunkt von *B* bei $T_0 = 600^\circ$ und mit denselben φ -Werten berechnet wurden. Wie ersichtlich, hängt der x -Wert des Wendepunktes nur vom φ -Wert ab. Bei gleichen

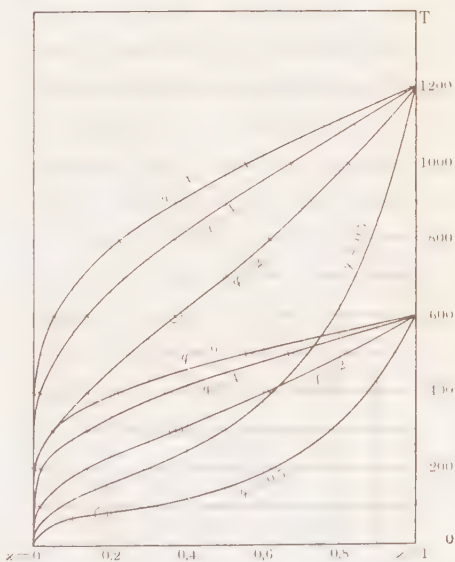


Fig. 162.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 449, 1893.

²⁾ Ebenda **15**, 457 u. 496, 1894; **18**, 274, 1895.

φ -Werten und verschiedenen T_0 -Werten ändert sich der x -Wert des Wendepunktes nicht. Wenn die beiden flüssigen Komponenten keine merkliche Mischungswärme oder Volumenkontraktion beim Mischen zeigen, so schließen sich die gefundenen Löslichkeitskurven den berechneten einigermaßen an, wenn aber diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten erhebliche Abweichungen auf. Nach *van Laar* kann aber auch dann noch ein Anschluß an die Erfahrung erzielt werden, wenn in die Gleichung zwei Konstanten eingeführt werden, welche dem Volumen der beiden Moleküllarten und ihrer Attraktion zueinander Rechnung tragen.

Die Gleichung (2) folgt aus der von Gleichung *Clausius-Clapeyron*. Setzt man in dieser

$$\frac{d p}{d T} = \frac{R_p}{\Delta v T},$$

an Stelle der Volumendifferenz Δv des Dampfes und der Flüssigkeit das spezifische Volumen v des Dampfes, und führt $v = \frac{R T}{p}$ ein, so ergibt sich:

$$\frac{1}{p} \frac{d p}{d T} = \frac{R_p}{R T^2} \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln p}{d T} = \frac{R_p}{2 T^2}. \quad (3)$$

Diese Gleichung gilt für die Dampfdruckkurve, solange das Volumen des Dampfes im Vergleich zu dem der Flüssigkeit sehr groß ist. R_p bezeichnet die Verdampfungswärme pro Mol bei konstantem Druck. Faßt man p als den osmotischen Druck der gesättigten Lösung auf, so gibt die Gleichung die relative Änderung des osmotischen Druckes mit der Temperatur an. R_p ist dann die Lösungswärme eines Mols der B -Kristalle in einer sehr großen Menge der gesättigten Lösung, also gleich Q , und für verdünnte Lösungen ist, wenn B bei seiner Auflösung nicht dissoziiert, $\frac{1}{p} \frac{d p}{d T} = \frac{1}{x} \frac{d x}{d T}$, also gleich der relativen Änderung des Molenbruchs von B in seiner gesättigten Lösung mit der Temperatur. Berücksichtigt man das, so ergibt sich die Form der Gleichung (2).

Nach der Gleichung (2) nimmt x mit T zu, solange Q positiv ist, bei der Lösung also Wärme absorbiert wird. Wenn aber Q negativ ist, so nimmt x , die Löslichkeit, mit steigender Temperatur ab. In der Regel ist nicht nur die gesamte Lösungswärme positiv, sondern auch Q , die differentielle Lösungswärme, und daher wächst die Löslichkeit mit der Temperatur. Wenn Q durch den Nullwert geht, so muß $\frac{d x}{d T} = 0$ werden, die Löslichkeitskurve wird rückläufig. Diese Form der Kurven

setzung für diesen Zusammenhang ist, daß die isobaren Löslichkeitskurven beider Komponenten bei verschiedenen Drucken einander fast parallel verlaufen.

Durch die Verschiebung der eutektischen Konzentration ändert sich auch die Ausscheidungsfolge beider Komponenten mit dem Druck.

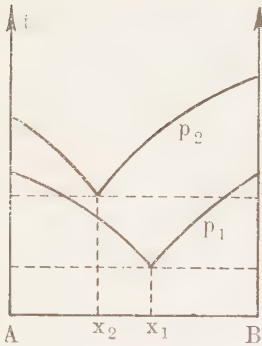


Fig. 164.

Aus einer Schmelze, deren Zusammensetzung zwischen x_1 und x_2 liegt, scheiden sich bei der Abkühlung unter dem Druck p_2 zuerst *B*-Kristalle aus und dann bildet sich das Eutektikum. Bei dem Druck p_1 scheiden sich aus derselben Schmelze zuerst *A*-Kristalle und dann das Eutektikum aus. Bei einem Druck zwischen p_1 und p_2 beginnt die Kristallisation mit der Bildung des Eutektikums. Die Ausscheidungsfolge der Komponenten kann durch starke Drucksteigerung (mehrere 1000 kg/qcm) merklich beeinflußt werden.

c) Der Druckeinfluß auf die bivalenten Gleichgewichte.

Die Zusammensetzung x einer mit einer Kristallart gesättigten Schmelze ändert sich sowohl mit der Temperatur als auch mit dem Druck. Nach einem bekannten Satz gilt für diese Änderungen die Beziehung:

$$\frac{dx}{dp} : \frac{dx}{dT} = - \frac{dT}{dp}.$$

Dividiert man den Zähler und Nenner der linken Seite durch x , so kann man auch schreiben:

$$\frac{d \ln x}{dp} = - \frac{d \ln x}{dT} \cdot \frac{dT}{dp}.$$

Führt man für $\frac{d \ln x}{dT}$ den Wert der Gleichung (2) des Abschnittes a)

(S. 190) ein, und für $\frac{dT}{dp}$ den Wert $\frac{\Delta v T}{Q}$, so ergibt sich:

$$\frac{d \ln x}{dp} = - \frac{\Delta v}{R T}.$$

Die Bedingungen der Gültigkeit dieser Gleichung sind dieselben, unter denen die Gleichung (2) gilt. Wenn bei der Auflösung Volumenverkleinerung eintritt, so wächst der Gehalt des gelösten Stoffes in der gesättigten Lösung mit dem Druck, im anderen Falle nimmt er ab.

d) Die Verwandlung der Schmelzdiagramme ineinander bei steigendem Druck.

Sowohl die Zusammensetzungen der einfach gesättigten Schmelzen als auch die der doppelt gesättigten ändern sich mit wachsendem Druck, dadurch kann es bei starken Drucksteigerungen zur Verwandlung eines typischen Schmelzdiagramms in ein anderes typisches kommen. Beispielsweise ist in Fig. 165 auf der p -Achse bei kleinem Druck das xt -Diagramm für den Fall gezeichnet, daß die Kristallart singulärer Zusammensetzung V inkongruent schmilzt, und bei höherem Druck findet man das xt -Diagramm für dieselben Komponenten mit derselben Kristallart singulärer Zusammensetzung, die aber bei diesem Druck kongruent schmilzt. Wenn die Schmelze a_1 , die bei kleinen Drucken mit A -Kristallen und den Kristallen V im Gleichgewicht ist, bei wachsendem Druck immer A -reicher wird, so kann ihr A -Gehalt auch über den der Kristallart V wachsen.

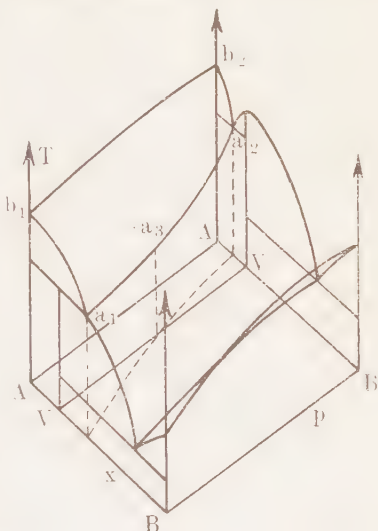


Fig. 165.

Die auf der x -Ebene verlaufende Projektion der Raumkurve, die durch die Punkte a_1 und a_2 geht, schneidet die Parallele zur p -Achse, die durch den Punkt V geht.

In diesem Schnittpunkte ist die Zusammensetzung der Schmelze a_3 gleich der der Verbindung V , und vom Druck des Punktes a_3 an schmilzt die Verbindung V kongruent. Daher tritt in den xt -Schnitten bei höheren Drucken ein Maximum auf der Löslichkeitskurve von V auf. Das xt -Diagramm der inkongruent schmelzenden Kristallart geht in das der kongruent schmelzenden über.

Mit wachsendem Druck werden sich die x -Werte der Maxima oder Minima auf den xt -Kurven von Mischkristallreihen und ihren Schmelzen verschieben. Es können bei wachsendem Druck Lücken in Mischkristallreihen entstehen oder sich schließen, und Kristallarten singulärer Zusammensetzung können einen Überschuß ihrer Komponenten aufnehmen, wodurch neue Mischkristallreihen entstehen. Doch sind die Druckänderungen, bei denen die Erscheinungen merkbar werden, sehr erhebliche und daher wird es schwierig sein, diesen interessanten Verwandlungen nachzugehen.

VII. Pseudo-unäre Stoffe.

Es gibt Stoffe, die in zwei Bestandteile mit verschiedenen Eigenschaften zerlegt werden können, die dieselbe Zusammensetzung haben. Solche Mischungen verhalten sich wie Zweistoffsysteme. Alle diese Mischungen können als Mischungen zweier Molekülararten betrachtet werden, die sich mehr oder weniger schnell ineinander umwandeln.

Man hat Grund, anzunehmen, daß alle assoziierten Flüssigkeiten aus mindestens zwei Molekülararten bestehen, und doch zeigen sie in der Regel das Verhalten der Einstoffsysteme, in denen bei isothermer Verdampfung der Druck sich nicht ändert und bei isobarer Kristallisation die Temperatur unverändert bleibt. In solchen Flüssigkeiten muß die Umwandlungsgeschwindigkeit beider Molekülararten eine sehr große sein, da bei konstanter Kristallisationstemperatur die molekulare Zusammensetzung der Flüssigkeit eine unveränderliche sein muß. Da es ferner sehr wahrscheinlich ist, daß bei der Kristallisation nur eine Molekülarart das Raumgitter des Kristalles besetzt, so ist die Menge der in der Zeiteinheit sich umwandelnden Moleküle in die das Raumgitter besetzende Art sehr beträchtlich.

Nun gibt es eine Reihe von Flüssigkeiten, die sich ähnlich den Zweistoffsystemen verhalten. Für einige dieser Flüssigkeiten ist der Nachweis erbracht, daß sie wirklich aus zwei langsam sich ineinander umwandelnden Molekülararten bestehen.

a) Das Verhalten von Stoffen, die aus zwei Molekülararten gleicher Zusammensetzung und geringer Umwandlungsgeschwindigkeit bestehen¹⁾.

Sie bestehen entweder aus zwei isomeren oder aus zwei polymeren Molekülararten.

Die Verhältnisse zu Beginn der Kristallisation einer Flüssigkeit, deren beide Molekülararten α und β sich während der Kristallisation sehr langsam ineinander umwandeln, deren Umwandlung aber bei etwas höherer Temperatur schon ziemlich schnell vor sich geht, ist in Fig. 166 dargestellt. Die molekulare Zusammensetzung der Flüssigkeit ist auf der Abszisse dargestellt, auf der Ordinate die Temperatur. Die Linie AC gibt die Temperaturen des Beginns der Kristallisation der α -Form aus den flüssigen Mischungen von α und β an, die Linie BC die der β -Form. Die Linie cd gibt die molekulare Zusammensetzung der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen an, nachdem das

¹⁾ Bancroft, Journ. Phys. Chem. 2, 143, 1897; Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 289, 1899.

Gleichgewicht zwischen beiden Molekülarten α und β erreicht ist. Ihre Richtung hängt vom Vorzeichen der Umwandlungswärme von α in β ab. Wenn bei der Umwandlung von β in α Wärmeabsorption eintritt, so verläuft cd von links nach rechts ansteigend, im anderen Falle von rechts nach links. Die Linie ab gibt die Temperaturen an, bei denen die Umwandlungsgeschwindigkeit von α in β recht erheblich wird. Kühlt man die Flüssigkeit vom Punkte e schnell ab, so beginnt die Kristallisation im Punkte e_1 , da das Gleichgewicht zwischen α und β sich während der Abkühlung nicht merklich verschiebt. Kühlt man die Flüssigkeit dagegen sehr langsam ab, so daß das Gleichgewicht zwischen α und β sich während der Abkühlung auf der Linie ec ändert, so tritt die Kristallisation im Punkte c ein. Die Temperatur des Beginns der Kristallisation hängt also von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab, und zwar gilt das für die Temperatur vom Punkte c bis zum Punkte e . Bei höheren Temperaturen ist diese Abhängigkeit nicht vorhanden, da von der Temperatur des Punktes e an die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung eine große sein soll.

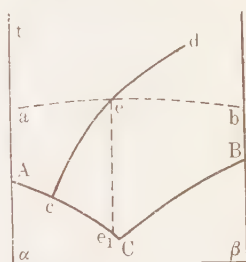


Fig. 166.

Gelingt es, die beiden aus α - oder β -Molekülen aufgebauten Formen durch partielle Kristallisation zu isolieren, so zeigen diese beim Erwärmen scharfe Schmelzpunkte, während die Temperatur des Beginns der Kristallisation ihrer erhitzten Schmelze von deren Vorgeschichte abhängt. Beim Diacetbernsteinsäureäthylester, der aus zwei tautomeren Molekülarten, den Keto- und den Enolmolekülen besteht, liegen die Verhältnisse im wesentlichen, wie beschrieben. Es ist *Knorr*¹⁾ gelungen, diese beiden Formen durch partielle Kristallisation zu trennen und den Verlauf der beiden Kurven des Beginns der Kristallisation festzulegen.

Von prinzipieller Bedeutung ist die Beobachtung *L. Kuorrs*, daß in den Kristallen der Ketomoleküle auch nach längerem Erwärmen auf eine Temperatur dicht unter ihren Schmelzpunkt die Enolmoleküle sich nicht bilden. Dagegen bilden sie sich in der Schmelze dicht über dem Schmelzpunkt recht schnell, was durch Zusatz von FeCl_3 gezeigt werden kann, da dieses mit der Enolform eine intensive rote Färbung gibt. Aus diesem Beispiele ist zu erschen, daß der Aufbau von Kristallen viel einheitlicher sein kann, als der ihrer Schmelzen.

Als weiteres Beispiel sei das Benzaldoxim angeführt, dessen anti- und syn-Modifikationen in reinem Zustande hergestellt werden können und deren Schmelzpunkte bei 34 und 130° liegen. Für ihre Mischungen

¹⁾ Liebigs Ann. **293**, 88, 1896.

konnten die Linien *AC* und *BC* des Beginns der Kristallisation wegen langsamer Umwandlung leicht festgelegt werden. Erhitzt man dann diese Mischungen bis sich in ihnen das Gleichgewicht zwischen beiden Molekülarten hergestellt hat, so zeigen sie alle dieselbe Temperatur des Beginns der Kristallisation 27,7°. Im Gleichgewicht sind dementsprechend 95 Proz. der syn- und nur 5 Proz. der anti-Moleküle vorhanden¹⁾.

b) Der Acetaldehyd.

Acetaldehyd C_2H_4O und Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ wandeln sich in Gegenwart sehr geringer Mengen von H_2SO_4 oder HCl ineinander um, und es entsteht aus beiden eine Mischung von derselben Zusammensetzung, gleichgültig ob man von Acet- oder Paraldehyd ausgeht. In Abwesenheit von katalysierenden Beimengungen können aber beide Stoffe sogar längere Zeit erhitzt werden, ohne daß die Umwandlung eintritt. Von *R. Hollmann*²⁾ sind für die Mischungen von Acetaldehyd und Paraldehyd in Abwesenheit eines Katalysators bestimmt worden: die Kurven des Beginns der Kristallisation *AC* und *BC*, die Kurve des Beginns des Siedens *FHG* und die des Endes des Siedens *FJG* beim Atmosphärendruck und die kritische Kurve *MN* (Fig. 167). Die Kurven *BKEP* und *AP* geben die Zusammensetzungen der Dämpfe an, die mit den an Paraldehyd- und Acetaldehydkristallen gesättigten Lösungen im Gleichgewicht sind.

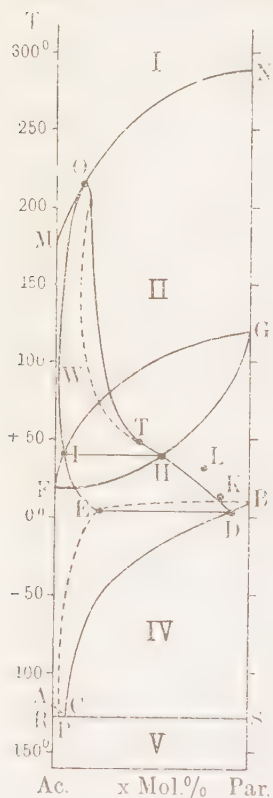


Fig. 167.

Fügt man zu einer der beiden flüssigen Komponenten oder einer ihrer Mischungen einen Katalysator, so gibt die Kurve *OHKD* die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen an und die Kurve *EJWO* die der Dämpfe aus ihnen. Beide Kurven vereinigen sich im kritischen Punkte *O*. Diesen hat man den natürlichen

kritischen Punkt genannt, weil er gefunden wird in Anwesenheit geringer Mengen eines Katalysators. Dementsprechend ist der natürliche

¹⁾ *Carneron*, Journ. Phys. Chem. **2**, 409, 1898.

²⁾ *Zeitschr. f. phys. Chem.* **43**, 129, 1903.

Siedepunkt der Punkt *H* und der natürliche Schmelzpunkt der Punkt *D*. Sie sind die Schnittpunkte der Kurve der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur in Gegenwart eines Katalysators mit den entsprechenden Gleichgewichtskurven. Auch die Punkte *J* und *E*, die sich auf die Zusammensetzung des Dampfes beziehen, haben analoge Bedeutung.

Für manche assoziierte Flüssigkeiten mögen der Kurve *DKHO* analoge Kurven der molekularen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur bestehen, doch kann man ihre Koordinaten nicht bestimmen, weil sich die betreffenden beiden Moleküllarten zu schnell ineinander umwandeln.

c) Der Schwefel.

Geschmolzener Schwefel zeigt beim Erhitzen außerordentlich auffallende Änderungen seiner Eigenschaften. Er ändert seine Farbe und wird zuerst zähflüssiger und dann wieder dünnflüssig. Bei 160 bis 170° scheint das Maximum seiner Viskosität erreicht zu sein, und bei dieser Temperatur hat sein Ausdehnungskoeffizient ein ausgesprochenes Minimum.

Erhitzt man Schwefel bei beschränktem Luftzutritt, so bildet sich an seiner Oberfläche SO_2 , das sich im flüssigen Schwefel ein wenig löst. In Gegenwart dieses Stoffes zeigt der auf verschiedene Temperaturen erhitzte Schwefel folgendes Verhalten: Kühlt man ihn schnell ab, so bilden sich in der erstarrten Masse zahlreiche Kristallisationszentren, er entglast. Extrahiert man den vollständig entglasten Schwefel mit CS_2 , so löst sich nur ein Teil desselben, ein anderer bleibt ungelöst als gelbes Pulver zurück. Die Mengen dieses unlöslichen Schwefels S_8 wachsen mit der Temperatur, auf die der Schwefel zuvor erhitzt worden war, und sind von der Dauer des Entglasungsvorganges unabhängig. Leitet man durch den flüssigen Schwefel CO_2 , so nimmt die Menge des unlöslichen Schwefels ab, und nach Durchleiten von NH_3 enthält der abgeschreckte Schwefel keinen unlöslichen Schwefel. Ein geringer Gehalt an SO_2 verlangsamt also die Umwandlung der S_8 -Moleküle in die des löslichen Schwefels S_2 , er fixiert also das Gleichgewicht zwischen beiden Moleküllarten, das sich bei erhöhter Temperatur eingestellt hat, während ein Gehalt an NH_3 die Einstellung des Gleichgewichtes beschleunigt, so daß beim Abkühlen sich das jeder durchlaufenen Temperatur entsprechende Gleichgewicht schnell einstellt und der flüssige Schwefel mehr und mehr an S_8 -Molekülen verarmt. *Alex. Smith*, der die Wirkung dieser Katalysatoren feststellte, bestimmte den Gehalt an S_8 im ent-

glasten Schwefel, der auf verschiedene Temperatur erhitzt worden war. Die Kurve der Fig. 168 gibt den Gehalt an S_μ -Molekülen in Gewichtsprozenten in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Zwischen 160 bis 180° wächst der Gehalt an S_μ -Molekülen im flüssigen Schwefel am schnellsten an und erreicht bei 448° den Betrag von 34 Proz.

Impft man geschmolzenen Schwefel, der verschiedenen Gehalt an S_μ enthält, mit ein und derselben Schwefelform, so erhält man für jede Form eine Linie der Gefrierpunkte. In Fig. 169 bezieht sich die Linie BE auf die Gefrierpunkte des monoklinen, CF auf die des rhombischen, und DG auf die des perlmutterartigen Schwefels. Die Punkte B , C und D beziehen sich auf S_μ -freie Schmelzen, denen man

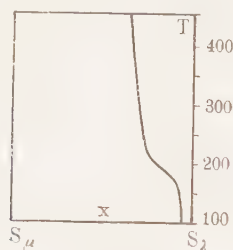


Fig. 168.

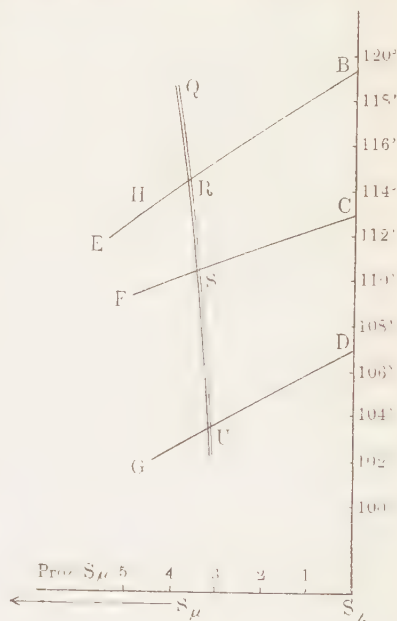


Fig. 169.

sich sehr nähern kann, wenn man die betreffenden Kristallformen des Schwefels sehr vorsichtig in einer SO_2 -Atmosphäre schmilzt, um die Bildung von S_μ -Molekülen möglichst zu verringern. Schmilzt man in einer NH_3 -Atmosphäre, so stellt sich alsbald das Gleichgewicht zwischen S_μ - und S_λ -Molekülen ein. Die Kurve $QRSU$ gibt dann den Gehalt an S_μ in den Schmelzen an, und ihre Schnittpunkte mit den Gefrierpunktlinien sind die natürlichen Gefrierpunkte für flüssigen Schwefel, in dem sich das Gleichgewicht zwischen S_μ - und S_λ -Molekülen eingestellt hat.

VIII. Die Gleichgewichte zwischen binären Metall- und Elektrolytmischungen.

Taucht ein Metall in eines seiner flüssigen Salze, so kann man den Zustand der Elektrode durch Variation einer angelegten Spannung

verändern, diese bestimmt die Reaktion an der Elektrode, indem die Reaktion sich umkehrt, wenn die angelegte Spannung die natürliche Gleichgewichtsspannung überschreitet. Das bringt auch die bekannte Gleichung

$$\pi = \frac{R}{nF} T \ln \frac{P}{p}$$

quantitativ zum Ausdruck, die für einen konstanten äußeren Druck gilt. Hier bezeichnet π die Spannung der Elektrode gegen den Elektrolyten, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit des Metalls, F ein Faraday, P die Lösungstension und p den osmotischen Druck seiner Ionen im Elektrolyten.

Ist die flüssige Elektrode die Mischung zweier Metalle, so müssen auch im Elektrolyten die Ionen beider Metalle vorhanden sein. Zwischen jeder Ionenart und jedem Metall der Elektrode besteht die Äquivalentbeziehung. Daher kann das System als ein Zweistoffsystem mit zwei Phasen behandelt werden. Bei unveränderlichen Werten des Druckes und der Temperatur wird die Spannung durch zwei Kurven angegeben, welche die Abhängigkeit der Gleichgewichtsspannung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der metallischen und elektrolytischen Mischung angibt.

Wenn zwischen der metallischen Mischung und dem Elektrolyten Gleichgewicht besteht, so müssen die osmotischen Arbeiten des Transportes der einen Ionenart in die Lösung und der anderen in die metallische Mischung pro Mol bei konstanter Temperatur einander gleich sein, weil die Summe der Arbeiten bei einem isothermen Kreisprozeß gleich Null ist. Es gilt also:

$$\pi = \frac{R}{n_1 F} T \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{R}{n_2 F} T \ln \frac{P_2}{p_2}. \quad (1)$$

Hier bezeichnen P_1 und P_2 die partiellen Lösungstensionen beider Metalle in der Mischung, p_1 und p_2 die partiellen osmotischen Drücke beider Ionenarten im Elektrolyten¹⁾.

Wenn beide Ionenarten gleichwertig sind, also $n_1 = n_2 = n$, so ist:

$$\pi = \frac{R}{n F} T \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{R}{n F} T \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2)$$

Die partiellen Lösungstensionen beider Metalle in ihrer Mischung werden sich wie die osmotischen Drücke beider Ionenarten verhalten.

¹⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 529, 1897.

Die Spannung der binären metallischen Mischung hängt also vom Verhältnis der partiellen Lösungstensionen und vom Verhältnis der Ionenkonzentrationen im Elektrolyten ab. Dieses Zweiphasengleichgewicht wird also wie auch sonst durch zwei Kurven dargestellt. Die eine gibt die Spannung in Abhängigkeit vom Molenbruch der metallischen Mischung $\pi = f(x_m)$, die andere in Abhängigkeit vom Molenbruch des Elektrolyten $\pi = g(x_e)$. Wenn der Elektrolyt eine Lösung ist, so gilt für einen konstanten Gehalt an beiden Ionen je ein Paar dieser beiden Kurven. Wenn es sich um die Mischungen zweier geschmolzener Salze handelt, so fällt diese Veränderlichkeit fort.

In Fig. 170 gibt die voll ausgezogene Kurve die Abhängigkeit der Spannung vom Molenbruch x_m der metallischen Mischung, und die



Fig. 170.

gestrichelte die Abhängigkeit vom Molenbruch x_e des Elektrolyten. Wenn diese beiden Kurven bekannt sind, so kann aus diesem Diagramm die Zusammensetzung beider Phasen nach hinreichend langsamer Elektrolyse bei einem bestimmten Wert der angelegten Spannung π abgelesen werden. Man braucht nur bei dem vorgelegten Wert von π eine Parallele zur x -Achse zu legen, ihre beiden Schnittpunkte mit den beiden Kurven geben die beiden im Gleichgewicht befindlichen

Phasen an. A ist das edlere Metall. B das unedlere. Man ersieht, daß der Elektrolyt immer sehr viel mehr vom unedlen Metall enthält als die metallische Mischung. Bringt man also zur Schmelze des Salzes eines edleren Metalls ein unedleres, so wird der größte Teil des edleren Metalls aus dem Elektrolyten gefällt und geht in die Metallphase, aus der die äquivalente Menge des anderen Metalles in den Elektrolyten geht.

Für verdünnte Lösungen von A in B kann man die Form der beiden Kurven auf Grund der Gesetze verdünnter Lösungen ableiten. Wenn für die Abhängigkeit der partiellen Lösungstensionen von x_m die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung gelten, so kann man schreiben:

$$P_1 = (P_1)(1 - x_m) \quad \text{und} \quad P_2 = (P_2)x_m,$$

wo (P_1) und (P_2) die Lösungstensionen beider Metalle bezeichnen. Die osmotischen Drucke p_1 und p_2 sollen proportional x_1 und $1 - x_e$ sein. Dann ergibt sich:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{(P_2)x_m}{(P_1)(1 - x_m)} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{x_e}{1 - x_e}. \quad (3)$$

Führt man für $\frac{P_2}{P_1}$ diesen Wert in Gleichung (2) ein, so ergibt sich:

$$\pi = R T \ln \frac{(P_2)}{(P_1)} \cdot \frac{x_m}{1 - x_m}.$$

Da $\frac{P_2}{P_1}$ einen sehr großen Wert hat, weil die Lösungstension P_2 des unedleren Metalles sehr viel größer ist als die des edleren, so wird π mit dem Molenbruch des unedleren Metalls x_m zuerst sehr schnell und dann sehr langsam wachsen. Sehr geringe Zusätze unedler Metalle erhöhen die Spannung des Quecksilbers fast bis auf die des unedleren Metalls.

Für die Kurve des Elektrolyten folgt aus (2) und (3):

$$\pi = -\frac{R T}{F} \ln \frac{c}{1 - x_e}.$$

Mit wachsendem x wird die Spannung zuerst sehr langsam, dann aber beschleunigt ansteigen. Die Theorie der verdünnten Lösungen weist also auf die in Fig. 170 a. genommene Form der beiden Kurven hin¹⁾.

Aus diesem Diagramm kann ein anderes abgeleitet werden, indem für konstante Temperatur die Abhängigkeit des Molenbruches von A im Elektrolyten x_e von dem Molenbruch von A im Metall x_m dargestellt wird. Man braucht nur für gleiche Werte von π die Werte von x_m und x_e der Fig. 170

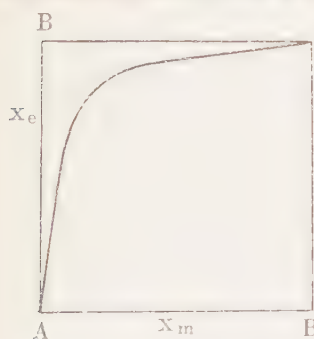


Fig. 171.

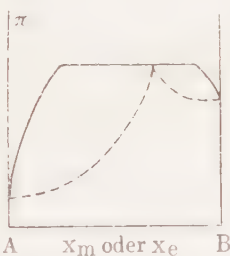


Fig. 172.

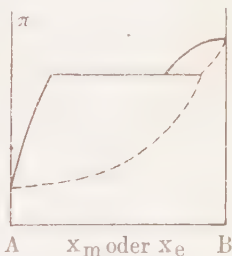


Fig. 173.

zu entnehmen und auf die $x_m - x_e$ -Ebene zu übertragen (Fig. 171). Man sieht, daß das unedlere Metall in der metallischen Schicht erheblich weniger vorhanden ist als in der Salzschrift.

Die Diagramme Fig. 170 und 171 gelten auch für den Fall, daß die beiden Metalle im festen Zustande eine lückenlose Mischkristall-

¹⁾ Reinders, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 225, 1903.

reihe bilden, die Mischungen der beiden Salze aber flüssig sind, da sonst die Einstellung des Gleichgewichtes nicht abzuwarten ist.

Wenn die beiden Metalle nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, sei es im flüssigen oder im festen Zustande, so gilt das Diagramm Fig. 172 oder 173. Innerhalb der Mischungslücke besteht die metallische Mischung aus zwei Phasen, daher ändert sich hier die Spannung nicht. In dem Spezialfall, daß sich die Mischungslücke von reinem A bis zu

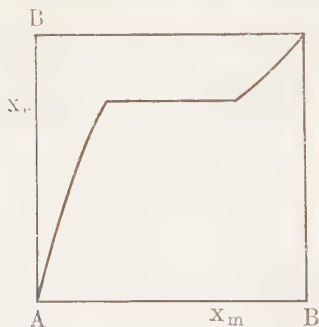


Fig. 174.

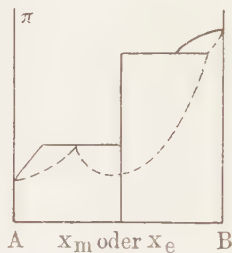


Fig. 175.

reinem B erstreckt, würde in Fig. 173 auch die konstante Spannung der metallischen Mischungen sich über das ganze Konzentrationsbereich von x_m erstrecken. Den Fig. 172 und 173 würde das $x_m - x_e$ -Diagramm Fig. 174 entsprechen.

Wenn die beiden Metalle eine Verbindung bilden, und im festen Zustande ein wenig ineinander löslich sind, so sind zwei Fälle zu unterscheiden.

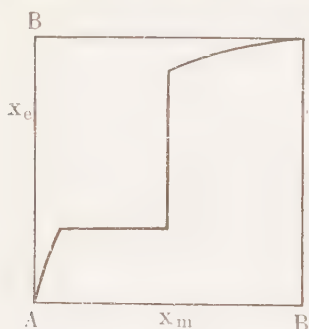


Fig. 176.

In der Verbindung und im Elektrolyten, der mit ihr im Gleichgewicht ist, sind beide Metalle in demselben Verhältnis vorhanden, oder dieses Verhältnis ist ein verschiedenes. Fig. 175 gibt die x_m - und x_e -Linien für den ersten Fall wieder, und Fig. 176 gibt die entsprechende $x_e - x_m$ -Linie an. Bei einer höheren Temperatur, bei der die metallischen Mischungen flüssig sind, würde die Spannungsänderung bei der Zusammensetzung der Verbindung nicht eine diskontinuierliche sein, wie in der Reihe der festen Legierungen, besonders, wenn die Verbindung in der Schmelze stärker dissoziiert ist.

Im zweiten Falle ist das Verhältnis der beiden Metalle in der metallischen Verbindung und im Elektrolyten, die miteinander im Gleichgewicht

sind, verschieden. Im Elektrolyten wird das unedlere Metall überwiegen (Fig. 177). Die Verbindung ist nur mit den Elektrolyten von e bis g im Gleichgewicht, bei Spannungen, die sich mit x_e auf der Senkrechten cd ändern. Mit einem Elektrolyten, in dem das Verhältnis der beiden Metalle gleich dem derselben in der Verbindung ist, ist nicht die Verbindung, sondern ein sehr A-reicher Mischkristall im Gleichgewicht. Fügt man die Verbindung zu diesem Elektrolyten, so verwandelt sie sich durch Abgabe von B an den Elektrolyten in einen Mischkristall der Reihe ab . Auf der Linie $x_e = f(x_m)$ (Fig. 178), die dem Diagramm Fig. 177 entspricht, ist der Punkt c der Verbindung dadurch kenntlich, daß einer Unveränderlichkeit von x_e ein schnelles Ansteigen folgt.

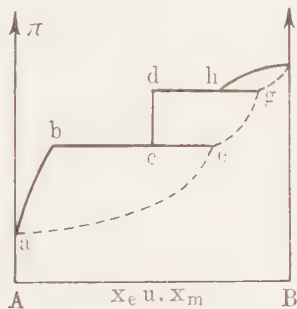


Fig. 177.

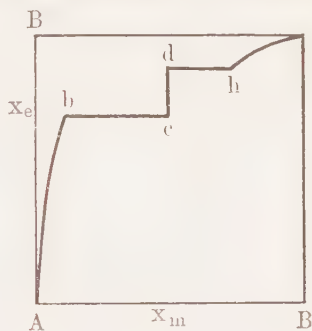


Fig. 178.

Die Linien $\pi = f(x_m)$ können durch Spannungsmessungen der Elektroden verschiedener Zusammensetzung gegen eine unveränderliche Bezugselektrode ermittelt werden. Die Linien $\pi = \varphi(x_e)$ aber nur durch Bestimmungen der Zusammensetzung der metallischen Mischung und des gemischten Elektrolyten, die bei konstanter Temperatur miteinander ins Gleichgewicht gelangt sind. Diese Bestimmungen ergeben die Kurven $x_e = f(x_m)$, aus denen dann durch Übertragung ins $\pi-x_m$ -Diagramm die Kurven $\pi = \varphi(x)$ folgen.

Die Spannungen von Legierungsreihen in der Lösung eines Salzes des unedleren Metalles sind häufig gemessen worden. In den meisten Fällen handelt es sich hier nicht um Gleichgewichtszustände. Nur die Spannungsmessungen an Amalgamen beziehen sich auf wirkliche Gleichgewichtszustände des Amalgams mit den Elektrolyten. Die Spannungen der Cd-Amalgame sind von Bijl¹⁾, die einer Reihe anderer Amalgame von Puschin²⁾ und die der Ag-Amalgame von Ogg³⁾ und

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 641, 1903.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 201, 1903.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 285, 1898.

*Reinders*¹⁾ gemessen worden. Dabei hat sich für die Linien $\pi = f(x_m)$ die Forderung der Gleichgewichtstheorie bestätigt gefunden. Besteht die metallische Mischung aus einer Phase, so ändert sich die Spannung kontinuierlich mit der Zusammensetzung, und besteht die metallische Mischung aus zwei Phasen, so ist die Spannung innerhalb eines gewissen Konzentrationsintervalls, in dem die beiden Phasen bestehen, unabhängig von der Gesamtkonzentration der metallischen Mischung.

Die Gleichgewichte zwischen flüssigen metallischen Mischungen von Cd und Pb und den flüssigen Mischungen ihrer Chloride sind neuerdings von *Lorenz* und *Fränkel*²⁾ bestimmt worden.

1. Das Verhalten binärer Mischungen beim Fehlen innerer Diffusion.

Für die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen zwei Phasen binärer Zusammensetzung ist es notwendig, daß in beiden Phasen ein hinreichend lebhafter Platzwechsel beider Molekülarten, eine hinreichende innere Diffusion, stattfindet. Denn beim Fehlen der inneren Diffusion in einer Phase wird an ihrer Grenzschicht die Konzentration durch den Umsatz verändert, und es kann sich durch Diffusion nicht die Konzentration im Innern der Phase herstellen. Die Abhängigkeit der Spannung einer Legierungsreihe von ihrer Zusammensetzung bei gewöhnlicher Temperatur, bei der die innere Diffusion in den Lösungen nicht besteht, ist eine ganz andere, als wenn die innere Diffusion vorhanden ist. Während bei hinreichender Diffusion ein sehr geringer Zusatz eines unedleren Metalles zu einem edleren, diesem fast die Spannung des unedleren Metalles gibt, ist bei fehlender Diffusion ein solcher Zusatz ohne Wirkung. Die eingehendere Untersuchung³⁾ hat gelehrt, daß in Mischkristallreihen bei der Einwirkung chemischer Agenzien, die nur auf eine Komponente wirken, scharfe Einwirkungsgrenzen auftreten, und daß dementsprechend auch die Spannung in einer Mischkristallreihe sich diskontinuierlich ändern kann. Hierauf wird noch zurückzukommen sein, nachdem das merkwürdige Verhalten beschrieben worden ist.

a) Die Einwirkungsgrenzen metallischer Mischkristallreihen.

Die Grenzen der Einwirkung chemischer Agenzien auf metallische Mischkristallreihen liegen bei Molenbrüchen der inaktiven Komponente, die ganze Vielfache von $\frac{1}{8}$ Mol sind, und diese Grenzen können bis

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 609, 1907.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **131**, 247, 1923.

³⁾ Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung (L. Voss, Leipzig 1919) und Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **107**, 1—289, 1919.

auf ± 0.005 Mol festgestellt werden. Die Lage der Einwirkungsgrenze hängt von der Natur des Agens und der beiden Komponenten ab. Auf die eine Komponente muß das betreffende Agens einwirken, auf die andere nicht.

In der folgenden Tabelle sind für eine Reihe von Lösungen die Einwirkungsgrenzen auf die Mischkristalle von Au mit Cu oder Ag aufgeführt.

Agens Lösungen von:	Einwirkungsgrenzen auf Cu-Au-Mischkristalle in Mol Au	Einwirkungsgrenzen auf Ag-Au-Mischkristalle in Mol Au
PdCl ₂	0,245—0,255	—
Pd(NO ₃) ₂	—	0,245—0,255
PtCl ₂	0,245—0,255	0,245—0,255
(NH ₄) ₂ S ₂	0,240—0,245	> 0,32
Na ₂ S ₂	—	0,27—0,32
Na ₂ S	0,22	0,27
Schwefel in CS ₂ . . .	0,22	—
Na ₂ Se ₂	0,245—0,255	> 0,27
Pikrinsäure	0,22	—
Alkal. Lösung von weinsaurem Natron .	0,22	—
AuCl ₃	—	0,495—0,505
H ₂ CrO ₄	—	0,492
HMnO ₄	—	0,495—0,505
HNO ₃	0,50	0,480—0,490
HgCl	keine	—
HgNO ₃	keine	—
Hg(NO ₃) ₂	keine	—
Silbersalze	0,08—0,15	—

Wenn zwei Atome Cu oder Ag zur Reaktion nötig sind, so liegt die Einwirkungsgrenze bei $\frac{1}{4}$ Mol Au, wenn nur ein Atom erforderlich ist, bei $\frac{1}{2}$ Mol Au, wenn vier Atome nötig sind, wie bei der Einwirkung von Ag-Salzen auf Cu-Au-Legierungen bei $\frac{1}{8}$ Mol Au und bei der Einwirkung von Hg-Salzen gibt es überhaupt keine Einwirkungsgrenze, weil das gefällte Hg auf das Au einwirkend dasselbe aus dem Gitterverbande entfernt und daher dessen Schutzwirkung unmöglich macht. Eine große Überschreitung der normalen Einwirkungsgrenze findet bei der Einwirkung von (NH₄)₂S₂, Na₂S₂ und Na₂Se₂ statt. Bei schwachen Oxydationsmitteln wird die normale Einwirkungsgrenze nicht ganz erreicht.

Für einige andere Mischkristallreihen sind die Einwirkungsgrenzen in der folgenden Tabelle angegeben. Es treten fast alle ganzen Viel-

fachen von $\frac{1}{8}$ Mol auf, nur die Einwirkungsgrenzen von $\frac{3}{8}$ und $\frac{5}{8}$ Mol sind nicht gefunden worden.

Komponenten der Mischkristallreihe	Einwirkungsgrenzen						
Ag-Au	$\frac{1}{8}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{4}{8}$	—	—	Mol	Au
Cu-Au	—	$\frac{2}{8}$	$\frac{4}{8}$	—	—	"	Au
Fe-Si	—	$\frac{2}{8}$	—	—	—	"	Si
Fe-V	—	—	$\frac{4}{8}$	—	—	"	V
Mn-Ag	—	—	—	$\frac{6}{8}$	—	"	Ag
Mg-Ag	—	—	—	—	$\frac{7}{8}$	"	Ag
Zn-Ag	—	$\frac{2}{8}$	—	—	—	"	Ag
Zn-Au	—	—	$\frac{4}{8}$	—	—	"	Au
Pd-Au	—	—	$\frac{4}{8}$	—	—	"	Pd
Pd-Ag	—	—	$\frac{4}{8}$	—	—	"	Pd
Pd-Cu	—	$\frac{2}{8}$	$\frac{4}{8}$	—	—	"	Pd

Alle diese Agenzien wirken von der Oberfläche der Mischkristalle aus auf sie ein. Es gibt aber auch ein Agens, das ins Palladium und seine Mischkristalle eindringt. Dieses ist der Wasserstoff, dessen Atome in das Pd eindringen, wobei die Pd-Atome nur wenig auseinanderrücken. Da andererseits Cu, Ag und Au bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkliche Mengen von Wasserstoff lösen, so entsteht die Frage, bis zu welchem Pd-Gehalt die Mischkristalle des Cu, Ag und Au mit Pd Wasserstoff zu lösen vermögen. Bei gewöhnlicher Temperatur dringt nur kathodisch sich entwickelnder Wasserstoff schnell in das Pd ein. Es ergab sich, daß jene drei lückenlose Mischkristallreihen nur von 1 bis $\frac{1}{2}$ Mol Pd kathodisch an ihnen entwickelten Wasserstoff aufnehmen, und zwar nimmt die aufgenommene Wasserstoffmenge bei den Cu- und Au-Mischkristallen linear mit abnehmendem Pd-Gehalt ab.

b) Ein Vergleich isotroper und anisotroper Mischungsreihen bezüglich ihres chemischen Verhaltens.

Vergleicht man das chemische Verhalten von isotropen binären Mischungen und von Mischkristallen bei einer Temperatur, bei der eine innere Diffusion nicht mehr stattfindet, so ergibt sich sowohl auf Grund der Erfahrung als auch auf Grund der Theorie ein ganz verschiedenes Verhalten derselben.

Aus B_2O_3 und SiO_2 lassen sich eine Reihe von Gläsern erschmelzen. Bei der Einwirkung von Wasser auf sie wird sich ein Teil des B_2O_3 lösen und ein anderer Teil desselben, durch SiO_2 -Moleküle umhüllt, vor dem Einfluß des Wassers geschützt bleiben.

Wenn zum Schutz eines B_2O_3 -Moleküls ($s - 1$) SiO_2 -Moleküle notwendig sind, so wird der Bruchteil der geschützten Moleküle $p^{s-1} \cdot q$

betragen, wo p den Molenbruch von SiO_2 und q den von B_2O_3 bezeichnet. Denn die Zahl der Komplexe mit $(s-1)$ SiO_2 und 1 B_2O_3 beträgt $\frac{s!}{(s-1)!} \cdot p^{s-1} \cdot q$ und von diesen enthält nur $\frac{1}{s}$ ein Molekül B_2O_3 , umgeben von $(s-1)$ Molekülen SiO_2 . Berechnet man mit $s=5$ oder 6 den Bruchteil der geschützten B_2O_3 -Moleküle, so erhält man die mit $s=5$ und $s=6$ bezeichneten Kurven der Fig. 179, in der die Bruchteile der geschützten Moleküle $(1-\alpha)$ in Abhängigkeit vom Molenbruch q der löslichen Komponente dargestellt sind. Die wirklich gefundene Kurve liegt zwischen den beiden gezeichneten.

Ganz anders verhalten sich Mischkristalle. Extrahiert man Legierungen von Au und Cu oder Ag mit Salpetersäure, so werden die extrahierten Mengen, dividiert durch die ursprünglich vorhandenen, die α -Werte, durch die gebrochene Linie in Fig. 179 angegeben. Von 1 bis 0,5 Mol Au werden überhaupt keine merklichen Mengen extrahiert, von $\frac{4}{8}$ bis $\frac{3}{8}$ Mol Au wächst der α -Wert linear mit abnehmendem Au-Gehalt, und von $\frac{3}{8}$ bis 0 Mol Au wird alles Cu oder Ag extrahiert.

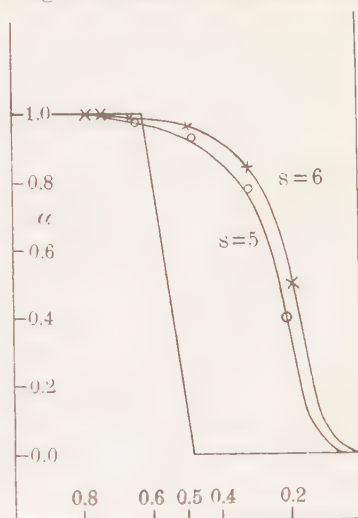


Fig. 179.

Der Unterschied zwischen dem Verhalten einer Mischkristallreihe und einer binären Glasreihe ist also bei 0,5 Mol ganz außerordentlich groß und eine vollständige Schutzwirkung tritt bei Gläsern auch bei hohen Gehalten der unlöslichen Komponente nicht ein; während bei Mischkristallen dieselbe schon bei $\frac{1}{8}$ Mol der inaktiven Komponente eintreten kann.

e) Isomere metallische Mischkristallreihen.

Wie die Gläser können sich auch Mischkristallreihen von Metallen verhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur aus den Lösungen zweier Metalle hergestellt werden können. Während bei den aus der Schmelze hergestellten Mischkristallreihen scharfe Einwirkungsgrenzen auftreten, fehlen sie bei den elektrolytisch erzeugten kristallinen Reihen. In chemischer und elektrochemischer Beziehung sind diese beiden Reihen sehr verschieden. Beispielsweise wirkt auf einen aus der Schmelze entstandenen Cu-Au-Mischkristall, der mehr als 0,5 Mol Au enthält,

Salpetersäure nicht ein, während der elektrolytisch hergestellte sein Cu sehr schnell abgibt. Diese elektrolytischen Mischkristalle sind aber nicht Gemenge beider Metalle, sondern wirkliche Mischkristalle, da ihr Potential sich kontinuierlich mit ihrer Zusammensetzung ändert. Diese Abhängigkeit wird wiedergegeben durch eine der *s*-Kurven der Fig. 179. Hieraus folgt, daß die Potentiale dieser Körper proportional den Mengen des ungeschützten unedleren Metalles sind.

Der Unterschied zwischen den beiden Reihen isomerer Mischkristalle ist offenbar in einer verschiedenen Verteilung beider Atomarten im Raumgitter zu suchen. Die elektrolytisch hergestellten Mischkristalle haben, nach der Abhängigkeit ihrer Potentiale von der Zusammensetzung zu urteilen, die vollkommen unregelmäßige Verteilung, die auch den beiden Molekülarten eines binären Glases zukommt, und deren nähere Beschreibung mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung möglich ist. In den aus der Schmelze entstandenen Mischkristallen muß diese Verteilung eine andere sein, also eine regelmäßigere. Nun gibt es zahllose regelmäßige Verteilungen zweier Atomarten. Offenbar sind an die uns interessierende die Forderungen zu stellen, daß sie die Symmetrie des Gitters nicht stört, und daß in ihr die beiden Atomarten möglichst gut durchmischt sind. Diesen beiden Forderungen entspricht im allgemeinen eine bestimmte Verteilung für jedes Mischungsverhältnis. Jedes Gitter läßt sich als bestehend aus Teilgittern auffassen; wird der eine Teil dieser Teilgitter mit einer Atomart, der andere mit der anderen besetzt, so erhält man die Verteilung, die der Symmetrie- und Durchmischungsforderung genügt, die normale Verteilung.

d) Atomistische Deutung der Einwirkungsgrenzen.

Die normale Verteilung ist eine ganz bestimmte und man kann sich an Modellen dieser Verteilung eine Vorstellung darüber machen, warum ein Agens, das wie Wasserstoff in den Mischkristall eindringt, nur bis $\frac{1}{2}$ Mol Pd eindringt, oder warum ein Agens, das den Mischkristall von seiner Oberfläche aus angreift, nur bis zu einem Gehalt von $n/8$ Mol der edleren Komponente wirkt.

Würde das H-Atom auf beliebigen Wegen in das Gitter eindringen können, so wäre eine Grenze für die Löslichkeit des Wasserstoffes in Pd-Mischkristallen nicht zu erwarten, da aber anzunehmen ist, daß es nur auf Gittergeraden, die ausschließlich mit Pd-Atomen besetzt sind, ins Gitter eindringen kann, so ist eine solche vorauszusehen. An einer Reihe von Modellen der normalen Verteilung sieht man, daß solche Geraden parallel den Würfelkanten oder den Diagonalen des Würfels gerade beim Unterschreiten des Pd-Gehaltes von 0,5 Mol verschwinden. Auf den Diagonalen der Würfelebene verschwinden sie erst bei

$\frac{6}{8}$ Mol Pd. Daher darf man annehmen, daß die H-Atome ins Pd nur auf Gittergeraden parallel den Würfelkanten oder den Würfel-diagonalen eindringen.

Die scharfe Einwirkungsgrenze des $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ auf die Cu-Au-Mischkristalle bei $\frac{2}{8}$ Mol Au kann in folgender Weise gedeutet werden. Die Verteilung im kubischen Gitter mit Atomen in den Mitten der Würfebenen für das Mischungsverhältnis $\frac{2}{8}$ Mol Au auf einer Netzebene parallel der Würfebene ist folgende:

Einer Geraden parallel einer Würfelkante mit Au-Atomen (Kreuzen) folgt eine Gerade, die nur mit Cu-Atomen besetzt ist (Kreise, Fig. 180). Dieser Netzebene folgt eine nur mit Cu-Atomen besetzte Netzebene. Wenn auf der obersten Netzebene durch das Agens gleichzeitig zwei Kreise herausgeholt werden sollen und das Agens, der Schwefel oder Sauerstoff, nur auf zwei Kreise wirken kann, die in dem kleinsten

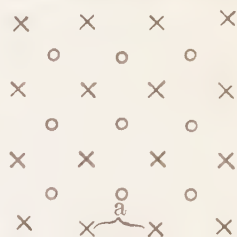


Fig. 180.

Abstände sich befinden, dann können diese Agenzien auf den Mischkristall mit $\frac{2}{8}$ Mol Au nicht einwirken, ebensowenig auf alle Au-reicheren. Ersetzt man aber ein Kreuz durch einen Kreis, dann bildet sich Cu_2S oder Cu_2O , und dadurch gewinnen die Moleküle des Agens Zutritt zu der folgenden Netzebene, die nur mit Cu-Atomen besetzt ist. Dadurch entsteht eine Bresche. Findet sich nun auf der dritten Netzebene im Bezirk der Bresche ein Cu-Atom zuviel, so geht der Angriff weiter. Ein ganz geringer Bruchteil von zuviel Cu raubt also dem Mischkristall mit $\frac{2}{8}$ Mol Au seine Resistenz.

e) Die Spannungen von Mischkristallreihen.

Mit dem chemischen Verhalten der Legierungen steht das elektrochemische Verhalten in ganz nahem Zusammenhang. Wenn in der

Elektrode innere Diffusion, wie in den Amalgamen, besteht, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, so bringt ein kleiner Zusatz des unedleren Metalles zum Hg die Spannung fast auf die des unedleren, und Zusätze des unedleren Metalles zu konzentrierten Amalgamen ändern dann deren Spannung nur sehr wenig (Fig. 181). Wenn aber in der Legierungselektrode die innere Diffusion nicht merklich ist, dann übt der Zusatz des unedleren Metalles zu dem edleren keinen Einfluß auf die Spannung der Elektrode aus, der Zusatz des unedleren muß $\frac{2}{8}$ oder $\frac{4}{8}$ Mol

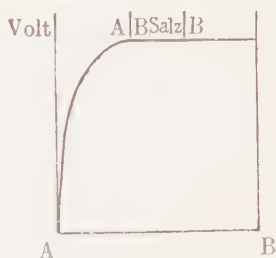


Fig. 181.

überschreiten, damit eine Änderung stattfindet. Bei den Cu-Mn-Mischkristallen tritt dieser Sprung von dem Potential des Cu auf das Mn bei $\frac{4}{8}$ Mol Mn ein (Fig. 182). Bei den Cu-Au-Legierungen ist von 1 bis $\frac{2}{8}$ Mol Au die Spannung unveränderlich und beginnt dann linear mit weiter wachsendem Cu-Gehalt auf das Potential

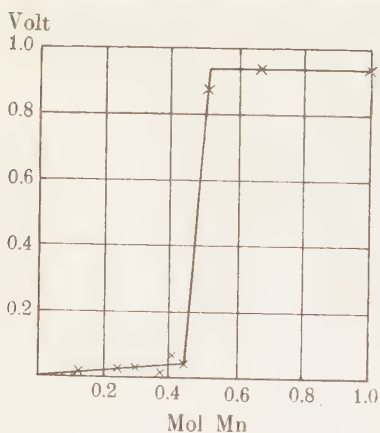


Fig. 182.

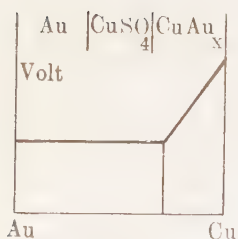


Fig. 183.

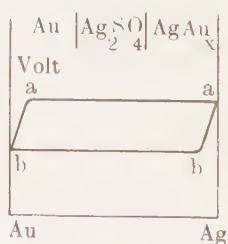


Fig. 184.

des Cu anzusteigen (Fig. 183). Bei den ausgeglühten Ag-Au-Legierungen beobachtet man bis zu ganz hohem Au-Gehalt das Potential des Ag, und nachdem man sie schwach mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bis zu ganz hohen Ag-Gehalten das des Au (Fig. 184). Der Grund für das verschiedene Verhalten der drei Mischkristallreihen ist folgender. In der Cu-Mn-Reihe gehen von 1 bis 0,5 Mol Cu die wenigen Mn-Atome der Oberfläche in den Elektrolyten, und es wird das Cu-Potential

beobachtet. In den Cu-ärmeren Legierungen bleiben nach Entfernung der Mn-Atome die Cu-Atome nicht stehen und daher wird das Potential des Mn beobachtet. In den Cu-Au-Legierungen mit weniger als $\frac{2}{8}$ Mol Au bleiben aber die Au-

Atome stehen, und daher springt beim Überschreiten der Grenze $\frac{2}{8}$ Mol Au das Potential nicht auf das des Cu, sondern nähert sich ihm linear mit abnehmendem Au-Gehalt. Schließlich wird bei den Ag-Au-Legierungen das Ag durch den Elektrolyten, eine Lösung von Ag_2SO_4 , nicht entfernt, und daher beobachtet man bis zu hohen Au-Gehalten das Potential des Ag oder, wenn man die Ag-Atome doch entfernt, das des Au.

f) Das Verhalten binärer Mischkristalle von Salzen zu Wasser bei sehr verschiedener Löslichkeit.

Wenn das eine Salz im Wasser sehr schwer löslich ist, so ist zu erwarten, daß es bei fehlender Diffusion beider Salze, wenn die drei

Ionenarten in ihrem Raungitter nur um ihre Gitterpunkte schwingen und diese nicht durch einen Platzwechsel verlassen, zu einer Schutzwirkung des unlöslichen Salzes auf das lösliche kommen wird.

AgCl und NaCl bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Läßt man auf das Pulver derselben Wasser bei 15° wirken, bis dasselbe nicht mehr merkliche Mengen löst, so lösen sich die in Fig. 185 dargestellten NaCl-Mengen, α , bezogen auf die in den Mischkristallen ursprünglich vorhandenen Mengen. Von 0,0 bis $\frac{5}{8}$ Mol AgCl löst sich die ganze Menge, von $\frac{6}{8}$ bis 1 Mol AgCl werden nicht merkliche Mengen gelöst und von $\frac{5}{8}$ bis $\frac{6}{8}$ Mol AgCl werden Mengen gelöst, die proportional dem zunehmenden Molenbruch von AgCl abnehmen. Die Kreuze der Fig. 185 beziehen sich auf Mischkristalle, deren Schmelzen im Laufe einer halben Stunde das Kristallisationsintervall durchschritten, die Punkte auf Schmelzen, die hierzu zwei

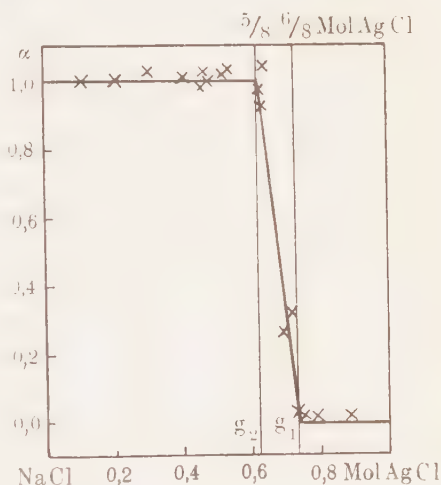


Fig. 185.

Stunden brauchten. Durch langsamere Kristallisation werden die Mischkristalle homogener und dadurch werden die unter $\frac{5}{8}$ Mol AgCl gelösten relativen NaCl-Mengen größer und die über $\frac{6}{8}$ Mol AgCl kleiner. Der Mischkristall mit $\frac{6}{8}$ Mol AgCl ist dadurch ausgezeichnet, daß er der AgCl ärmste ist, in dem bei normaler Verteilung abwechselnde Netzebenen parallel den Würfel-, den Oktaeder- und den Rhombendodekaederebenen nur mit Ag- und Cl-Atomen besetzt sind.

g) Isomere Mischkristalle.

Wenn ein Mischkristall sich aus einer Lösung bei einer Temperatur bildet, bei der ein Platzwechsel der Moleküle in ihm nicht mehr stattfindet, dann wird sich in ihm die normale Verteilung nicht ausbilden können, da diese nicht während der Kristallisation entsteht, sondern erst im Kraftfelde des Mischkristalls.

Während die Untersuchung mit Röntgenlicht einen Unterschied zwischen den Mischkristallen KCl-KBr, hergestellt aus der Lösung und aus der Schmelze, nicht festzustellen vermag¹⁾, ergeben sich be-

¹⁾ Mitteilung von Herrn Dr. Wever.

züglich ihrer Lösungswärmen Unterschiede, die die Versuchsfehler deutlich überschreiten¹⁾. Die Lösungswärme eines Mischkristalls mit 35 Proz. K Br, hergestellt aus der Lösung, beträgt 53,2 cal pro Gramm, während die derselben Mischkristalle, hergestellt aus der Schmelze, 52,3 cal pro Gramm beträgt. Bei den reinen Salzen liegt dieser Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen von 0,3 cal/g. Auch die Lösungswärmen der Mischkristalle von KCl-RbCl aus der Lösung sind größer als die aus der Schmelze.

Während die Lösungswärmen der KCl-K Br-Mischkristalle aus der Lösung im Maximum um 1,3 cal/g kleiner sind als die des mechanischen Gemenges, sind die Mischkristalle von KCl-RbCl und die von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ihren Lösungswärmen nach von ihren mechanischen Gemengen nicht unterschieden. Ihre Trübung und ihre rötliche Färbung im durchgehenden Licht und die bei den $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Mischkristallen von *H. Ambrohn* und *Le Blanc*²⁾ beobachtete Skelettbildung bei ihrer Auflösung weisen darauf hin, daß sie Konglomerate von sehr kleinen Kriställchen recht verschiedener Zusammensetzung sind, während die KCl-K Br-Mischkristalle aus Lösungen als innigere Mischungen aufzufassen sind, denen wahrscheinlich angenähert die ungeordnete Verteilung im Gitter zukommt.

¹⁾ *Tammann* und *Krings*, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **130**, 230, 1923.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 179, 1895; **22**, 121, 1897.

Die Dreistoffsysteme.

Graphische Darstellung der Zusammensetzung ternärer Phasen.

Man kann die Zusammensetzung ternärer Phasen angeben durch die Bruchteile der Massen jeder einzelnen Komponente, bezogen auf die Gesamtmasse der Phase. Bezeichnen a , b und c die Massen der Komponenten A , B und C , so soll der Massenbruchteil von A gleich x , der von B gleich y sein. Der Massenbruchteil von C ist dann gleich $1 - x - y$.

$$x = \frac{a}{a + b + c} \quad \text{und} \quad y = \frac{b}{a + b + c}.$$

Wählt man diese Art der Konzentrationsangabe einer ternären Mischung, so sind die Konzentrationen x und y auf der Ebene eines gleichseitigen Dreiecks darzustellen, wie später gezeigt werden wird.

Man kann, anstatt die Gesamtmasse der Phasen als unveränderlich anzunehmen, die Masse einer Komponente, z. B. C unveränderlich, gleich 1 annehmen, dann ist:

$$x = \frac{a}{c} \quad \text{und} \quad y = \frac{b}{c}.$$

Bei dieser Annahme ergibt sich folgende Darstellung von x und y . Auf zwei senkrechten Koordinatenachsen werden die Werte von x und y aufgetragen. Dem Ursprung der Koordinaten entspricht die Komponente C . Die Komponenten A und B liegen im Unendlichen auf den beiden Achsen. Die Zusammensetzungen der ternären Mischungen sind Punkte der Ebene zwischen beiden Achsen. Diese Art der Darstellung eignet sich nur für Mischungsgebiete, in denen die Komponente C in weit überwiegendem Maße vorkommt.

Schließlich kann man auch die Masse zweier Komponenten, z. B. B und C , unveränderlich annehmen, dann ist

$$x = \frac{a}{b + c} \quad \text{und} \quad y = \frac{b}{b + c}.$$

Bei dieser Annahme liegen alle aus B und C bestehenden Mischungen auf einer begrenzten Geraden, und die bei einem konstanten Mischungs-

verhältnis von B und C auf einer Senkrechten zu jener Strecke. Diese Art der Darstellung eignet sich nur für Mischungen, die arm sind an A .

An Stelle der Massenbruchteile können auch die Molenbrüche eingeführt werden.

Um alle Mischungen von drei Stoffen geometrisch zur Darstellung zu bringen, wählt man aus Symmetriegründen ein gleichseitiges Dreieck. Die Ecken desselben entsprechen den drei Komponenten A , B und C , die Seiten den drei Reihen binärer Mischungen: von A und B , A und C , sowie B und C , und die Punkte der Dreiecksebene den ternären Mischungen.

Im gleichseitigen Dreieck ist die Summe der Abstände eines beliebigen Punktes der Dreiecksebene von den drei Dreiecksseiten gleich der Höhe des Dreiecks. Daraus ergeben sich folgende beiden Verfahren, um die Zusammensetzung einer ternären Mischung durch einen Punkt der Dreiecksebene zur Darstellung zu bringen.

Man teilt eine der Höhen des Dreiecks in 10 oder 100 gleiche Teile (Fig. 186) und legt durch die Teilstriche Parallele zu einer Dreiecksseite.

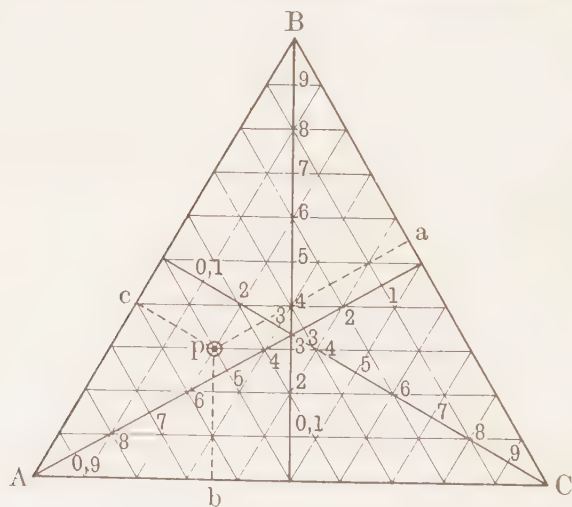


Fig. 186.

diese schneiden die beiden anderen Dreiecksseiten in Punkten, die diese Seiten ebenfalls in untereinander gleiche Teile zerlegen. Soll man den Dreieckspunkt finden, der die Zusammensetzung $A = 0,5$, $B = 0,3$ und $C = 0,2$ Teile angibt, so sucht man den Gehalt an A auf der durch die A -Ecke gehenden Höhe auf und den von B auf der durch die B -Ecke gehenden Höhe. Die durch diese beiden Punkte gehenden Parallelen

der beiden den Ecken A und B gegenüber liegenden Seiten schneiden sich im gesuchten Punkte p . Der Abstand dieses Punktes von der Seite AB muß den Gehalt an C angeben.

Bei der Anwendung dieser Darstellung würden die Ecknormalen und ihre Bezifferung stören. Es kann der Punkt p jedoch auch ohne dieses Hilfsmittel in folgender Weise aufgefunden werden. Zählt man den A -Gehalt der Mischung auf einer der Dreiecksseiten AB oder AC von B oder C ausgehend, so gelangt man zu einer Parallelen zu der Seite BC , auf der der Punkt p liegen muß. Zählt man den B -Gehalt auf einer der beiden Seiten BA oder BC , ausgehend von A oder C , so gelangt man zu einer Parallelen zu AC , auf der p ebenfalls liegen muß. Im Schnittpunkte dieser beiden Parallelen liegt der Punkt p , und der ihm entsprechende C -Gehalt stimmt, wenn man die Zählung von A oder B beginnt, mit dem vorgeschriebenen Gehalt an C überein.

Zwei Arten von Schnitten durch das Dreieck sind für die Untersuchungen von Dreistoffsystemen von Bedeutung.

Die Mischungen der Schnitte parallel den Dreiecksseiten haben alle denselben Gehalt an der Komponente, die der betreffenden Dreiecksseite gegenüberliegt.

In den Mischungen eines Schnittes, der durch eine Dreiecksecke geht, ist das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Komponenten, durch deren Ecken die Gerade nicht geht, unveränderlich. Man wird sich diesen Satz, der häufig Anwendung findet, leicht ableiten können. Aus ihm folgt, daß bei sukzessivem Zusatz von C zu a (Fig. 187) die Zusammensetzung der entstehenden Mischungen auf der Geraden aC von a nach C hin sich bewegen wird. Entzieht man umgekehrt einer Mischung b die Komponente B , beispielsweise durch Kristallisation derselben, so wird sich die Zusammensetzung der Mutterlauge auf der Geraden vom Punkte B fortbewegen, die durch die Punkte b und B geht.

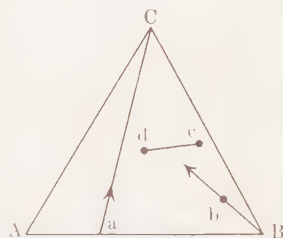


Fig. 187.

Die Mischungen zweier ternärer Mischungen d und c liegen auf der Geraden, welche die beiden Punkte c und d verbindet. Wenn die Massen der beiden Mischungen gegeben sind, so ist die Zusammensetzung der entstehenden Mischung durch die Hebelbeziehung bestimmt.

Mischt man die Massen n_1 , n_2 und n_3 dreier Phasen von den Zusammensetzungen V_1 , V_2 und V_3 , so hat die Mischung die Zusammensetzung V_4 und ihre Masse ist $n_1 + n_2 + n_3$ (Fig. 188). Die Zusammensetzung der Mischung von V_1 mit der Masse n_1 und von V_2 mit der Masse n_2 wird nach der Hebelbeziehung durch den Punkt P dargestellt.

Mischt man die Mischung P von der Masse $n_1 + n_2$ mit V_3 von der Masse n_3 , so erhält man die Mischung V_4 , da nach der Hebelbeziehung

$$PV_4 : V_4V_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2}.$$

Man kann auch zuerst die Massen n_1 und n_3 der Phasen V_1 und V_3 mischen und ihrer Mischung R die Masse n_2 von V_2 zusetzen, um die

Mischung V_4 zu erhalten. Ebenso kann man auch von den Phasen V_2 und V_3 ausgehen. Der Punkt V_4 ist der Schwerpunkt des Dreiecks $V_1V_2V_3$, denn aus obiger Proportion folgt

$$PV_4 : PV_3 = n_3 : (n_1 + n_2 + n_3)$$

oder

$$\Delta V_1V_2V_4 : \Delta V_1V_2V_3 = n_3 : (n_1 + n_2 + n_3).$$

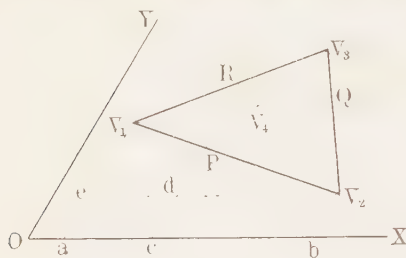


Fig. 188.

Schreibt man die analogen Proportionen für die beiden anderen Teildreiecke, so folgt aus diesen drei Proportionen:

$$\Delta V_1V_2V_4 : \Delta V_1V_3V_4 : \Delta V_2V_3V_4 = n_3 : n_2 : n_1.$$

Damit ist bewiesen, daß der Punkt V_4 der Schwerpunkt des Dreiecks ist, an dessen Ecken die Massen n_1 , n_2 und n_3 befestigt sind. Das Dreieck mit einem Punkte innerhalb desselben ist der geometrische Ausdruck einer Reaktion, die nach der Gleichung



verläuft. Die Masse n_4 der Phase V_4 spaltet sich in die Massen der drei Phasen der linken Seite. Im ternären eutektischen Punkte ist V_4 eine dreifach gesättigte Schmelze, die bei Wärmeentziehung in die drei Kristallarten V_1 , V_2 und V_3 zerfällt.

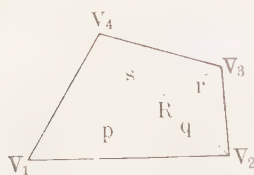


Fig. 189.

Der Punkt V_4 kann auch außerhalb des Dreiecks $V_1V_2V_3$ liegen (Fig. 189). Dann hat die Reaktionsgleichung die Form



und der geometrische Ausdruck dieser Gleichung ist ein Viereck¹⁾, dessen gegenüberliegende Ecken den Phasen einer Seite der Reaktions-

¹⁾ Das Viereck kann auch einen einspringenden Winkel haben. Dann entsteht bei Wärmeentziehung die Phase des einspringenden Winkels aus den drei anderen Phasen. Vom ersten Falle unterscheidet sich dieser dadurch, daß an dieser Reaktion sich zwei gesättigte Lösungen beteiligen, und daß nach Ablauf der Vierphasenreaktion mindestens eine flüssige Phase übrig bleibt, daß also das betreffende Gleichgewicht kein eutektisches ist.

gleichung entsprechen. Die Mischung R kann sowohl einer Mischung von V_1 und V_3 als auch einer Mischung von V_2 und V_4 entsprechen, es kann sich also das erste Phasenpaar in das zweite umwandeln und umgekehrt.

Denkt man sich R aus $n_1 V_1$ und $n_3 V_3$ entstanden, so gilt nach der Hebelbeziehung $n_1 : n_3 = r : p$; denkt man sich R aus $n_2 V_2$ und $n_4 V_4$ entstanden, so gilt $n_2 : n_4 = s : q$; schließlich gilt $n_1 + n_3 = n_2 + n_4$, da die Masse während der Reaktion sich nicht ändert. Aus diesen drei Gleichungen kann das Verhältnis der Massen $n_1 : n_3$ und $n_2 : n_4$ bestimmt werden. R ist der Schwerpunkt des Vierecks $V_1 V_2 V_3 V_4$. Denn es gelten die Proportionen:

$$\Delta V_1 V_2 V_4 : \Delta V_3 V_2 V_4 = p : r = n_3 : n_1$$

$$\Delta V_2 V_1 V_3 : \Delta V_4 V_1 V_3 = q : s = n_4 : n_2.$$

Die Verhältnisse der Massen $n_3 : n_1$ und $n_4 : n_2$ können auch aus folgenden Gleichungen ermittelt werden. Lautet die Reaktionsgleichung mit unbestimmten Vorzeichen

$$n_1 V_1 + n_2 V_2 + n_3 V_3 + n_4 V_4 = 0$$

und sind in V_1 x_1 Massenbruchteile von A , y_1 Massenbruchteile von B und $1 - x_1 - y_1$ Massenbruchteile von C vorhanden und in den anderen Phasen Massenbruchteile mit entsprechendem Indizes, dann sagen die folgenden Gleichungen, daß während der Reaktion die Massen von A , B und C sich nicht ändern.

$$n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3 + n_4 x_4 = 0,$$

$$n_1 y_1 + n_2 y_2 + n_3 y_3 + n_4 y_4 = 0,$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 0.$$

Diesen Gleichungen können nur drei n -Werte gleichen Vorzeichens oder nur zwei n -Werte gleichen Vorzeichens genügen. Im ersten Falle wird die Reaktion durch Fig. 188, im zweiten Falle durch Fig. 189 dargestellt. Man kann im ersten Falle die Phase V_1 als kongruent mit den Phasen V_1 , V_2 und V_3 bezeichnen, während im zweiten Falle keine einzelne Phase kongruent mit den drei anderen ist.

Bei Anwendung der Phasenregel auf die Gleichgewichte im Dreistoffsystem hat man zu beachten, welche der vier Variablen p , t , x und y unveränderlich gehalten werden, um den Freiheitsgrad des Systems anzugeben. Das System hat F Freiheitsgrade, wenn n die Zahl der Komponenten und r die Zahl der Phasen ist. $F = n + 2 - r$. Damit das Dreistoffsystem keinen Freiheitsgrad hat, müssen fünf Phasen vorhanden sein. Hält man den Druck oder die Temperatur unverändert, so verliert das System einen Freiheitsgrad und ist schon bei der Phasen-

zahl 4 nonvariant. Hält man den Druck und die Temperatur konstant, so verliert das System zwei Freiheitsgrade und ein System mit nur drei Phasen erscheint nonvariant.

I. Die Dampfdrucke und die Siedepunkte ternärer Mischungen.

Wenn die p - x - oder die t - x -Diagramme der binären Mischungen bekannt sind, so kann man sich dieselben so aufgestellt denken, daß ihre x -Achsen mit den Seiten des gleichseitigen Dreiecks zusammenfallen und die drei p - x -Ebenen senkrecht auf der Dreiecksebene stehen (Fig. 190). Durch die Kurven des Beginns der Verdampfung der binären Mischungen geht die Fläche des Beginns der Verdampfung der ternären Mischungen, und durch die Kurven des Endes der Ver-

dampfung die analoge Fläche der ternären Mischungen. Ebenen parallel der Dreiecksebene schneiden diese beiden Flächen in je einer Kurve. Je zwei Punkte dieser beiden Kurven ab und cd geben die Zusammen-

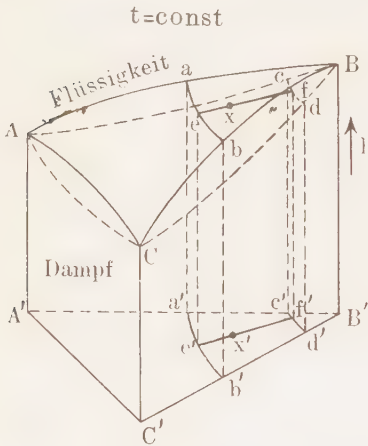


Fig. 190.

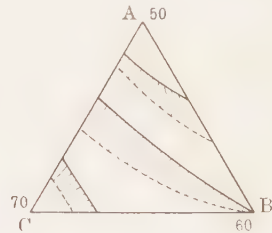


Fig. 191.

setzung der Flüssigkeit und des Dampfes an, die bei konstantem Druck p miteinander im Gleichgewicht sind, die Konode ef verbindet zwei einander zugeordnete Punkte dieser beiden Kurven. Bringt man die Mischung x bei einer Temperatur, auf die sich das Modell bezieht, auf den Druck der Ebene $abcd$, so fällt der Zustandspunkt x in den heterogenen Raum und die Mischung x spaltet sich nach der Hebelbeziehung in die Flüssigkeit e und den Dampf f . Dasselbe kann man aus der Projektion der Kurven ab und cd nebst der Konode auf die Ebene des gleichseitigen Dreiecks $A'B'C'$ entnehmen.

In Fig. 191 sind die Projektionen von drei heterogenen Bändern für drei konstante Drücke und ein und dieselbe Temperatur mit ihren

Konoden dargestellt. Die den Dreiecksseiten benachbarten Konoden verlaufen der betreffenden Dreiecksseite fast parallel, mit zunehmendem Abstände nimmt im allgemeinen der Winkel zwischen beiden zu. Da auch bei den ternären Mischungen der Dampf immer reicher an der Komponente ist, durch deren Zusatz der Dampfdruck erhöht wird, so muß die Kurve der Zusammensetzungen des Dampfes zwischen der Kurve der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der Komponente oder Mischung höheren Druckes liegen. In Fig. 192 sind den Komponenten ihre Dampfdrucke beige geschrieben, die Kurven des Dampfes sind gestrichelt, die der Flüssigkeit sind voll ausgezogen. Die gestrichelten Dampfkurven liegen zwischen den Flüssigkeitskurven und der Ecke der C -Komponente, deren Dampfdruck der höchste ist.

Wenn auf der px -Kurve des Beginns der Verdampfung eines Komponentenpaares ein Maximum auftritt, so wird dieses auch auf einem Teil der Schnitte parallel der px -Ebene jenes Paares auftreten. Die Kurve $R'V'$ (Fig. 193) geht durch die maximalen Drucke jener Schnitte, und schneidet die Kurve $A'B'$

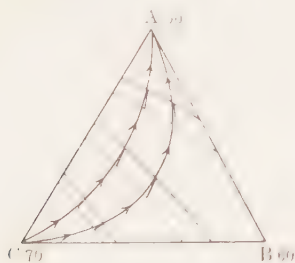


Fig. 192.

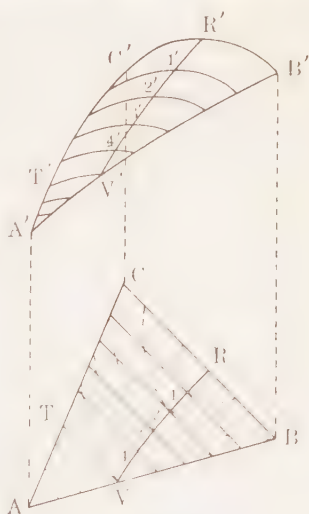


Fig. 193.

im Punkte V' . Eine Vorstellung von der Form der Fläche $A'B'C'$ geben die Projektionen der Kurve $R'V'$ und die der gestrichelten Kurven gleichen Druckes auf der Dreiecksebene.

Auf den Flächen des Beginns der Verdampfung können über der Dreiecksebene ausgezeichnete Punkte auftreten, in denen die Tangentialebene parallel zur Dreiecksebene verläuft. Solche Punkte sind die absoluten Maxima und Minima sowie die Sattelpunkte. In diesen Punkten muß die Fläche des Endes der Verdampfung die des Beginns der Verdampfung berühren. Die Zusammensetzung des Dampfes und die der Flüssigkeit sind in diesen Punkten einander gleich. Hierzu genügt es nicht, daß in einer Schnittrichtung ein Maximum der px -

Kurve auftritt wie in Fig. 193, sondern das Maximum muß in allen Schnittrichtungen auftreten, denn nur in diesem Falle kann die Tangentialebene parallel der Dreiecksebene liegen.

Destillation ternärer Mischungen.

Läßt man durch eine ternäre Mischung einen Luftstrom bei konstanter Temperatur perlen, so sinkt der Dampfdruck der Mischung beständig. Unterbricht man von Zeit zu Zeit den Luftstrom und bestimmt die Zusammensetzung der zurückgebliebenen Flüssigkeit und des in einer stark gekühlten Vorlage kondensierten Dampfes, so kann man die gefundenen Zusammensetzungen in das Dreieck eintragen. Die Gerade, welche die Zusammensetzungen des Dampfes mit der der Flüssigkeit verbindet, aus der der Dampf sich entwickelt, ist eine Konode. Nachdem man für einige Mischungen die Länge und Lage der Konoden festgestellt hat, kann man durch die Enden der Konoden, die bei gleichen Drucken liegen, die gestrichelten Kurven des Dampfes und die voll ausgezogenen der Flüssigkeit legen (Fig. 194). Legt man durch die Endpunkte der Konoden, welche die Zusammensetzung der

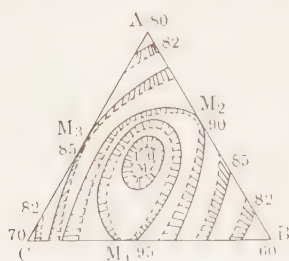


Fig. 194.

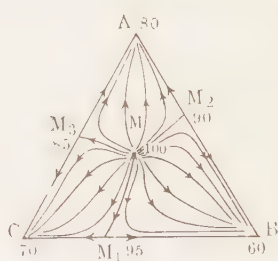


Fig. 195.

Rückstände bei der Destillation einer Flüssigkeit angeben, eine Kurve, welche die Konoden tangiert, so gibt diese Kurve den Weg an, auf dem sich die Zusammensetzung des Rückstandes bei isothermer Destillation ändert. Da die Konoden der *B*-armen Mischungen nur wenig gegen die *AC*-Seite des Dreiecks geneigt sind, so werden die Kurven der Rückstände dieser Mischungen sich von der *AC*-Seite wenig entfernen, dagegen werden die Kurven der *B*-reichen Mischungen zuerst in der Nähe der *BC*-Seite verlaufen und dann ziemlich scharf zur *A*-Ecke sich wenden. Vorausgesetzt ist, daß die Komponente *C* den höchsten, *B* den mittleren und *A* den kleinsten Dampfdruck hat, worauf auch in der Fig. 194 durch die Zahlen neben den Bezeichnungen der Komponenten hingewiesen ist.

Auch durch die Dampfenden der Konodenreihe einer Flüssigkeit kann eine Kurve gelegt werden, die mit der Kurve der Rückstände nicht zusammenfällt, aber dieser um so näher liegt, je kürzer die Konoden sind und je kleiner die Krümmung der Kurve der Rückstände ist.

In Fig. 195 sind für den Fall eines Maximums auf der Fläche des Beginns der Verdampfung die Kurven der Destillationsrückstände gezeichnet, und zwar auf Grund der Konodenlage der Fig. 194. Die Zahlen geben die Dampfdrucke an, wodurch man sich eine Vorstellung über die Form der Fläche des Beginns der Verdampfung über der Dreiecksebene machen kann. Für jede Mischung kann auf Grund der Fig. 195 angegeben werden, in welcher Weise sich bei isothermer Destillation die Zusammensetzung der Rückstände ändert.

In ganz analoger Weise kann die Destillation bei konstantem Drucke und variabler Temperatur behandelt werden. Die Flächen des Beginns und des Endes des Siedens bei konstantem Drucke erhält man aus denen bei konstanter Temperatur durch Drehung um 180° , wobei sich die Lage der Zustandsräume umkehrt und der Maßstab der p -Achse, indem diese die t -Achse wird, sich ändert.

II. Die Löslichkeit von drei Flüssigkeiten.

Bezüglich des Verhaltens von drei Flüssigkeiten zueinander können folgende vier Fälle unterschieden werden. Die Mischungslücke tritt in einer, zwei oder allen drei binären Flüssigkeitsmischungen auf und schließlich kann sie nur in den ternären Mischungen auftreten.

1. Die isothermen Löslichkeitskurven bei konstantem Druck.

Wenn zwei Flüssigkeitspaare in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, das dritte sich aber nicht in allen Verhältnissen miteinander mischt, dann muß sich die Mischungslücke des dritten Paares auf der Dreiecksebene schließen (Fig. 196), da es nur eine Mischungslücke in den drei binären Mischungsreihen gibt. Je zwei Punkte der Löslichkeitskurve $p_1 K p_2$ geben die Zusammensetzungen der beiden im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Schichten an: um ihre Zugehörigkeit kenntlich zu machen, verbindet man sie durch Konoden. Eine Mischung der drei Komponenten, deren Zusammensetzung dem Punkte p entspricht, spaltet sich in die beiden homogenen Lösungen r_1 und r_2 , deren Mengen nach der Hebelbeziehung ermittelt werden können. Fügt man zu einem Gemenge der beiden Phasen p_1 und p_2 von der Gesamtzusammensetzung x sukzessive die Komponente B hinzu, so bewegt sich die Gesamtzusammensetzung vom Punkte x nach B auf der Geraden xB und die Zusammensetzungen der beiden Schichten

beiden Löslichkeitskurven je ein kritischer Punkt K_1 und K_2 , im zweiten tritt ein kritischer Punkt nicht auf. Fügt man zu den homogenen Mischungen von A und C (Fig. 198) die Flüssigkeit B , so trübt sie sich,

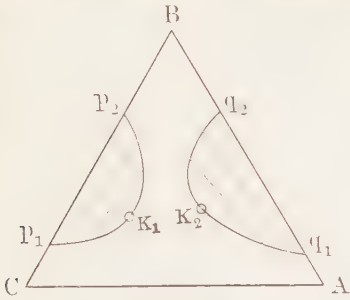


Fig. 197.

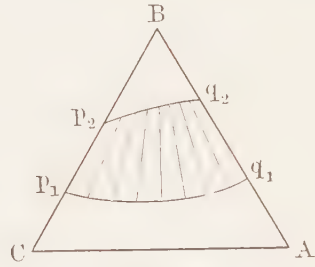


Fig. 198.

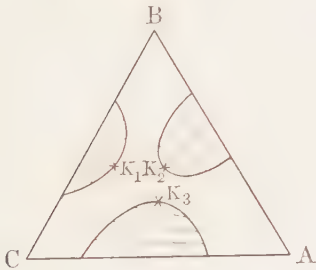


Fig. 199.

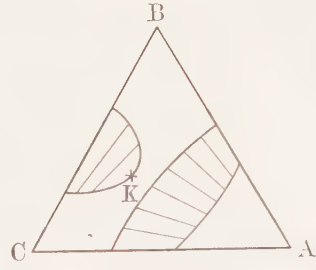


Fig. 200.

wenn durch den Zusatz die B -reichere Schicht entsteht. Bei weiterem Zusatz von B nimmt die Menge dieser Schicht zu, und schließlich geht die B -ärmere Schicht vollständig in die B -reichere über, wobei die Homogenität eintritt. Während bei der retrograden Entmischung die Menge der entstehenden Schicht zuerst zu und dann bis zum Verschwinden abnimmt, wächst hier die Menge der entstehenden Schicht, bis die ganze Flüssigkeitsmasse in sie übergegangen ist.

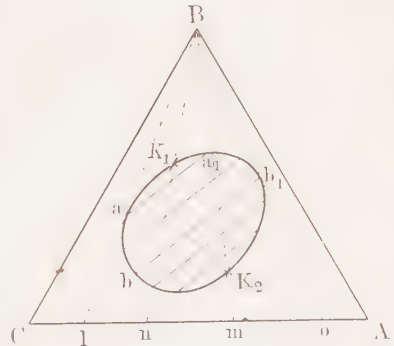


Fig. 201.

Treten Mischungslücken in den drei binären Mischungsreihen auf, so kann es drei voneinander getrennte heterogene Gebiete geben oder nur zwei (Fig. 199 und 200). Schneiden sich die Löslichkeitskurven

aller drei heterogener Gebiete, so treten in einem gewissen Bereich drei flüssige Phasen auf (siehe weiter unten Fig. 202).

Auch kann der Fall vorkommen, daß eine Mischungslücke nur in dem ternären Mischungsgebiete auftritt (Fig. 201). In diesem Falle wird die Löslichkeitskurve in sich geschlossen sein und auf ihr werden sich zwei kritische Punkte K_1 und K_2 finden, wie aus der Lage der Konoden zu erschen ist. Bei Zusatz von B zu den Mischungen von A und C werden sich fünf Reihen von AC -Mischungen verschieden verhalten. Die beiden Reihen Cl und oA bleiben homogen, in den beiden Reihen ln und mo tritt retrograde Entmischung ein und in der Reihe nm Zunahme der B -reicheren Schicht.

Beispiele.

1. Eine Lücke der binären Mischungen findet sich bei den ersten beiden Flüssigkeiten folgender Mischungen, durch den Zusatz der dritten Flüssigkeit wird die Mischungslücke geschlossen. Die Temperaturen, bei denen die Löslichkeitskurven bestimmt wurden, sind den Komponenten beigeschrieben.

Wasser—Chloroform—Essigsäure¹⁾; 18°.

Wasser—Chloroform—Alkohol²⁾; 20°.

Wasser—Amylalkohol—Methylalkohol³⁾; 0°, 28°.

Wasser—Amylalkohol—Alkohol³⁾; 0°, 15,5°, 28°.

Wasser—Äther—Triäthylamin⁴⁾; 12,4°.

Wasser—Phenol—Triäthylamin⁴⁾; 10°.

Wasser—Phenol—Aceton⁵⁾; 30°, 50°.

Wasser—Benzol—Essigsäure⁶⁾; 25°, 35°.

Wasser—Alkohol—Äther⁷⁾; 25°.

Pb—Zn—Sn⁸⁾; ± 565°, 646°, 689°.

Pb—Zn—Ag⁸⁾; ± 800°.

Bi—Zn—Sn⁸⁾; ± 600°, 750°.

¹⁾ C. R. A. Wright, Proc. Roy. Soc. **49**, 183, 1891; **50**, 372, 1892.

²⁾ W. D. Bancroft, Phys. Rev. **3**, 21, 114, 193, 1895.

³⁾ F. Fontein, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 212, 1910.

⁴⁾ P. A. Meerburg, ebenda **40**, 641, 1902.

⁵⁾ F. A. H. Schreinemakers, ebenda **33**, 83, 1900.

⁶⁾ J. Waddell, Journ. Phys. Chem. **2**, 233, 1898.

⁷⁾ Shinkichi Horiba, Mem. College of Science and Engineering Kyoto imp. University III, No. 3, S. 63, 1911.

⁸⁾ C. R. A. Wright und C. Thompson, Proc. Roy. Soc. **45**, 461; **48**, 25; **49**, 156, 174; **50**, 372, 1889—1892. Man findet in diesen Arbeiten noch viele andere Beispiele ternärer Legierungen, in welchen Entmischung eintritt.

2. Zwei Lücken der binären Mischungen:

Wasser -Alkohol -Bernsteinsäurenitril zwischen 18,5 bis 31^o¹⁾.

Wasser—Äther—Triäthylamin²⁾; 30,5^o.

Wasser—Phenol—Triäthylamin²⁾; 57^o.

Wasser—Phenol—Anilin¹⁾; 50^o.

3. Die Mischungslücke findet sich nur in den ternären Mischungen. Wasser -Phenol -Aceton haben über 68^o in ihren binären Mischungen keine Lücken, wohl aber eine in ihren ternären Mischungen³⁾.

2. Das Auftreten von drei Flüssigkeitsschichten.

Wenn in den drei binären Mischungsreihen je eine Mischungslücke auftritt, dann können auf einem Felde von der Form eines Dreiecks drei ternäre Schichten miteinander im Gleichgewicht sein (Fig. 202). Fällt der Zusammensetzungspunkt der ternären Mischung in das Dreieck *abc*, so spaltet sich die Mischung in die drei Schichten *a*, *b* und *c*. Außer dem Felde der drei Schichten gibt es noch drei Felder, deren Mischungen in zwei Schichten zerfallen, diese sind durch die ausgezogenen Konoden zu erkennen, und drei Felder, in denen die Mischungen homogen sind.

Fügt man zum Gemenge *x* der beiden Schichten *p*₁ und *p*₂ die Flüssigkeit *B*, so tritt beim Überschreiten des Punktes *y* die *B*-reichere Schicht *b* auf, beim Überschreiten des Punktes *z* verschwindet die Schicht *c* und beim Überschreiten des Punktes *a* verschwindet die *A*-reichere Schicht.

Für die Löslichkeitskurven *ar*₂, *ap*₂; *cg*₁, *cp*₁ usw. gilt nach *Schreinemakers*⁴⁾ der Satz, daß die geradlinigen Fortsetzungen zweier Löslichkeitskurven über ihren Schnittpunkt entweder beide in das Dreischichtenfeld oder beide in je ein Zweischichtenfeld fallen. Im Schnittpunkte *c* der beiden Löslichkeitskurven fallen sie in das Dreischichtenfeld, in den Schnittpunkten *b* und *e* in die Zweischichtenfelder.

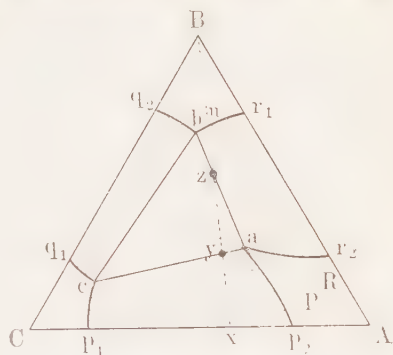


Fig. 202.

¹⁾ F. A. H. *Schreinemakers*, Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 120, 1898; 29, 577, 1899.

²⁾ *Meerburg*, ebenda 40, 641, 1902.

³⁾ F. A. H. *Schreinemakers*, ebenda 33, 84, 1900.

⁴⁾ Die ternären Gleichgewichte 2, 17. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1913.

Drei flüssige Schichten treten auf bei gewissen Mischungen von:

- Wasser—Äther—Bernsteinsäurenitril¹⁾).
- Wasser—Äther—Cyanoforn²⁾).
- Wasser—Äther—Phosphormolybdänsäure³⁾).
- Wasser—Äther—Silicomolybdänsäure³⁾).
- Fe—Zn—Pb⁴⁾).
- Wasser—Bernsteinsäurenitril—Hexan⁴⁾).
- Wasser—Bernsteinsäurenitril—Schwefelkohlenstoff⁴⁾).
- Wasser—Bernsteinsäurenitril—Benzol⁴⁾).
- Wasser—Bernsteinsäurenitril—Triäthylamin⁴⁾).
- Wasser—Anilin—Hexan⁴⁾).
- Wasser—Nitrobenzol—Hexan⁴⁾).
- Wasser—Nitromethan—Hexan⁴⁾).
- Wasser—Nitromethan—Schwefelkohlenstoff⁴⁾).

3. Die Bestimmung der Koordinaten der Löslichkeitskurven und der Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Schichten.

Wenn die beiden miteinander im Gleichgewicht befindlichen Schichten durchsichtig sind, so kann das Auftreten der zweiten Schicht in der ersten durch ihre Trübung leicht erkannt werden.

Zur Bestimmung der isothermen Löslichkeitskurve kann man daher von der Mischung *l* (Fig. 196 auf S. 224) der beiden eingewogenen Komponenten *A* und *B* ausgehen und dieser Lösung bekannte Mengen von *C* zusetzen, bis die Mischung sich trübt. Dadurch ist der Punkt t_2 bestimmt. Durch weiteren Zusatz von *C* wird das Gemenge beider Schichten wieder klar im Punkte q_1 . Hat man die Titration mit der Flüssigkeit *C* überstürzt, so kann man durch Zusatz der ursprünglichen Flüssigkeit *l* diesen Fehler verbessern.

Verfährt man in analoger Weise bei Ermittlung der Mischungslücke zweier Komponenten, so erhält man nicht nur die Grenzen der Mischungslücke, sondern auch zugleich die Zusammensetzung der beiden im Gleichgewicht befindlichen Schichten, im Dreistoffsystem aber nur die Grenzen der Mischungslücke, denn die beiden Schichten t_2 und q_1 , deren Zusammensetzung ermittelt wurde, sind nicht miteinander im Gleichgewicht, wie in Fig. 196 zu sehen ist.

Will man die Zusammensetzung der beiden im Gleichgewicht befindlichen Schichten ermitteln, so müssen sie voneinander getrennt,

¹⁾ Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 543, 1898.

²⁾ A. Hantzsch und G. Osswald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 643, 1899.

³⁾ F. Parmentier, C. r. **104**, 686, 1887.

⁴⁾ J. Timmermans, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 159, 1907.

gewogen und analysiert werden. Nach Bestimmung der Mengen von zweien der Komponenten ist auch die der dritten bekannt. Eine Kontrolle der Analysen kann man sich dadurch verschaffen, daß man bei der Herstellung des Systems die drei Komponenten einwägt. Der dadurch gegebene Punkt der Dreiecksebene muß auf die Konode fallen, welche die beiden Punkte verbindet, die den Zusammensetzungen der im Gleichgewicht befindlichen Schichten entsprechen.

Wenn die isotherme Löslichkeitskurve gegeben ist, so kann man mit der Bestimmung nur einer Komponente C auskommen. Der Gehalt an dieser Komponente in der einen Schicht muß auf einer Parallelen a_1b_1 zur Dreiecksseite AB liegen, und der der anderen Schicht auf einer Parallelen a_2b_2 (Fig. 203). Die erste schneidet die Löslichkeitskurve in Punkt c_1 , der also die Zusammensetzung der einen Schicht angibt, weil er sowohl dem C -Gehalt der Schicht als auch der sonstigen Zusammensetzung der Schicht entspricht. Die zweite schneidet die Löslichkeitskurve in zwei Punkten c_2 und c_3 , die beide den gestellten Forderungen entsprechen. Zur Entscheidung darüber, welcher der beiden Punkte der Schicht c_1 zugeordnet ist, kann die bekannte Gesamtzusammensetzung des Systems herangezogen werden. Wird diese durch den Punkt g wiedergegeben, so kann nur die Schicht c_2 mit c_1 im Gleichgewicht sein, denn die Konode durch c_1 und g trifft den Punkt c_2 und nicht den Punkt c_3 ¹⁾.

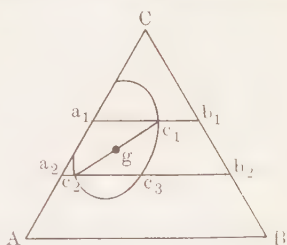


Fig. 203.

Man kann schließlich auch ganz ohne Analyse der Schichten auf synthetischem Wege ihre Zusammensetzungen ermitteln, indem man nur die Temperaturen bestimmt, bei denen jede der beiden Schichten nach bestimmten Zusätzen sich klärt oder trübt. Doch muß man dann mehrere Löslichkeitsisothermen kennen²⁾.

4. Analytische Anwendungen³⁾.

Soll man die Zusammensetzung einer Mischung l (Fig. 196, S. 224) bestimmen, deren beide Komponenten in allen Verhältnissen mischbar sind, so kann man der Mischung l die Flüssigkeit C zusetzen, bis eine Trübung auftritt, woran der Beginn der Entmischung erkannt wird.

¹⁾ *Schreinemakers*, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 489, 1902.

²⁾ *Schreinemakers*, Die ternären Gleichgewichte **2**, 93; *F. Fontein*, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 641, 1902.

³⁾ *C. Tuschmidt*, Ber. Ber. **4**, 583, 1871; *W. D. Bancroft*, Phys. Rev. **3**, 130, 1895; *Ch. B. Curtis*, Journ. Phys. Chem. **2**, 371, 1898.

Legt man beim C -Gehalt der beginnenden Trübung eine Parallele zur Dreiecksseite AB , so schneidet diese die Kurve $p_1 K p_2$ im Punkte t_2 . Da dieser Punkt auf der Geraden liegt, die l und C verbindet, so braucht man nur durch C und t_2 eine Gerade zu legen; diese wird AB im gesuchten Punkte schneiden.

Wenn die Koordinaten der Löslichkeitskurve $K p_2$ nicht bekannt sind, so können sie bestimmt werden, indem man zu mehreren Mischungen der Flüssigkeiten A und B von bekannter Zusammensetzung die Flüssigkeit C bis zum Eintritt der Trübung zusetzt. Die Zusammensetzungen der Lösungen, die sich gerade trüben, geben den Verlauf der Kurve $K p_2$ an.

Liegt die Zusammensetzung der zu analysierenden Mischung zwischen B und n , so würde sie bei noch so großem Zusatz von C klar bleiben; dann kann sie durch einen bekannten Zusatz von A zuerst ins Konzentrationsgebiet nA gebracht und darauf mit der Flüssigkeit C titriert werden. In dieser Weise hat man Alkohol—Wassermischungen mit Toluol oder Aceton—Wassermischungen mit Amylalkohol titriert, um ihren Wassergehalt zu bestimmen.

5. Der Einfluß der Temperatur bei konstantem Druck auf die Löslichkeit dreier Flüssigkeiten.

Errichtet man in den Ecken des gleichseitigen Dreiecks Temperaturachsen und ordnet eine Reihe von Löslichkeitsisothermen in diesen prismatischen Raum, so geht durch diese Isothermen die Löslichkeitsfläche. Im Raume, den die Löslichkeitsfläche umschließt, bestehen

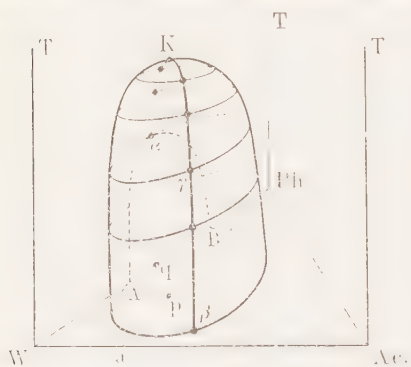


Fig. 204.

Gemenge zweier Schichten, im Raume außerhalb der Löslichkeitsfläche homogene Lösungen. In Fig. 204 ist die Löslichkeitsfläche für Wasser, Phenol und Aceton schematisch nach *Schreinemakers*¹⁾ angegeben. Die Löslichkeitskurve $a\alpha b$ ist die des Wassers und Phenols, sie liegt in der $W-Ph-T$ -Ebene. Ihr Maximalpunkt α ist auch der kritische Punkt. Das gilt aber für beliebige Schnitte durch die Löslichkeitsfläche nicht. Die

kritischen Punkte der Löslichkeitsisothermen verbindet die Raumkurve $aK\beta$. Der Scheitelpunkt der Raumfläche ist auch ein kritischer

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 78, 1900; **39**, 489, 1902.

Punkt. Die Löslichkeitskurven für konstante Temperaturen über der des Punktes α haben je zwei kritische Punkte, und die für Temperaturen unterhalb dieses Punktes je einen kritischen Punkt.

Der heterogene Raum überragt die Mischungslücke im Zweistoffsystem, daher tritt oberhalb des kritischen Punktes α Entmischung nur in gewissen ternären Mischungen ein, nicht aber in den binären.

Projiziert man die Löslichkeitsisothermen auf die Dreiecksebene, so erhält man Fig. 205. In diesem Falle durchschneiden sich die Projektionen der Löslichkeitsisothermen nicht, der heterogene Raum zieht sich also bei wachsender Temperatur regelmäßig zusammen.

Aus dieser Projektion kann man folgendes entnehmen.

Eine Schnittebene durch die Löslichkeitsfläche, die durch eine der T -Achsen in den Eckpunkten des Dreiecks geht, hat die Maximaltemperatur bei der Mischung, die der Berührungspunkt einer Löslichkeitsisotherme und der Schnittgeraden ist, die durch jene Schnittebene auf der Dreiecksebene entsteht. So liegt über dem Punkte M die Maximaltemperatur aller Entmischungstemperaturen der Lösungen des Schnittes aPh , denn auf dieser Geraden wächst zuerst die Entmischungstemperatur von 1 bis 5, um dann von 5 bis 1 abzunehmen. Während die maximale Entmischungstemperatur der Lösungen des Schnittes aPh über dem Punkte M liegt, befindet sich der kritische Punkt dieses Schnittes über dem Punkte δ . Die Kurve $\alpha M m$ geht durch die Punkte der Lösungen mit maximaler Entmischungstemperatur aller nur durch die Phenolcke gehender Schnitte, die Kurve $\alpha K \beta$ durch die Mischungen, welche beim Erwärmen homogen werden, indem ihre beiden Phasen identisch werden. Die beiden Kurven gehen von Punkt α aus und schneiden sich im Punkte K , weil nur in diesen beiden Punkten die Maximaltemperatur der Entmischung und die kritische zusammenfallen.

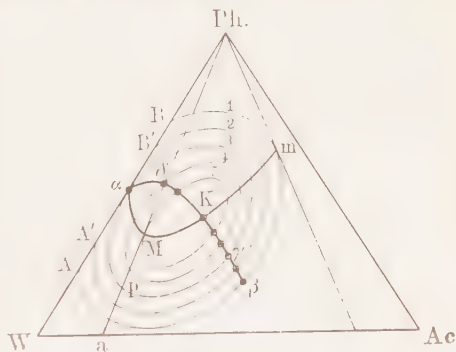


Fig. 205.

Ein Teil der Geraden durch die Ecken W und Ph schneidet nur je einmal die Projektion der kritischen Kurve $\alpha K \beta$, aber ein Teil der Geraden durch die Ecke Ac schneidet sie zweimal, ein anderer nur einmal und ein dritter Teil schneidet sie überhaupt nicht. Auf einer Entmischungskurve kann daher die Zahl der kritischen Punkte gleich 2 oder 1 oder 0 sein.

Die Konoden zweier Schichten binärer Zusammensetzung fallen bei verschiedenen Temperaturen ihrer Richtung nach immer mit einer Dreiecksseite zusammen. Die Konoden zweier Schichten ternärer Zusammensetzung aber drehen sich bei Änderung der Temperatur, und dabei ändert sich auch das Massenverhältnis beider Schichten.

Die Gemenge zweier Schichten, deren Gesamtzusammensetzungen auf derselben Isothermen (Fig. 205) liegen, werden beim Erwärmen bei derselben Temperatur klar. Erwärmt man zwei solcher Zweischichtsysteme, deren Gesamtzusammensetzung auf der Geraden aPh liegt, so wird die phenolärmere Schicht verschwinden, wenn die Konzentration des Systems zwischen δ und Ph liegt, die phenolreichere dagegen, wenn sie zwischen δ und a liegt.

a) Wasser—Triäthylamin—Alkohol¹⁾.

Die Löslichkeitskurve von Wasser und Triäthylamin hat einen unteren kritischen Punkt K (Fig. 206). In Fig. 207 sind schematisch vier Entmischungskurven eines Schnittes durch die Ecke Triäthylamin wiedergegeben. Die Entmischung tritt hier bei Steigerung der Tem-

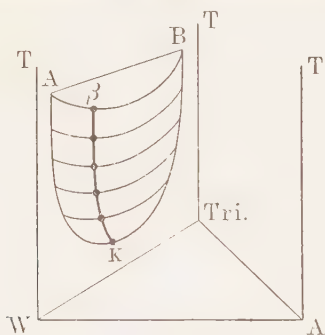


Fig. 206.

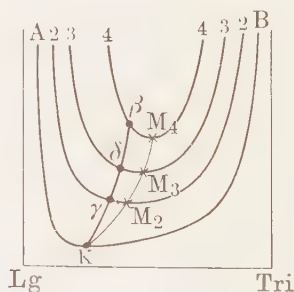


Fig. 207.

peratur ein. Die Kurve AKB bezieht sich auf die binären Mischungen von Wasser und Triäthylamin. Die Kurven 2, 3 und 4 auf ternäre Mischungen. In jeder dieser drei Mischungsreihen ist das Verhältnis der Mengen von Wasser und Alkohol unveränderlich. Die kritischen Punkte sind mit K , γ , δ und β , die Minimalpunkte mit K , M_2 , M_3 und M_4 bezeichnet. Während bei den binären Mischungen die Parallelen zur x -Achse die Konoden sind, haben sie bei den ternären Entmischungskurven auf Schnittdiagrammen nicht diese Bedeutung. Sonst müßten die Minimalpunkte und die kritischen Punkte zusammenfallen.

¹⁾ Meerburg, Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 641, 1902.

b) Wasser—Phenol—Anilin¹⁾.

Fig. 208 gibt die Löslichkeitsfläche wieder. In den beiden binären Mischungsreihen Wasser und Phenol sowie Wasser und Anilin treten Mischungslücken auf. Die kritischen Punkte der betreffenden Löslichkeitskurven sind α und β , sie verbindet die kritische Raumkurve $\alpha\gamma\beta$.

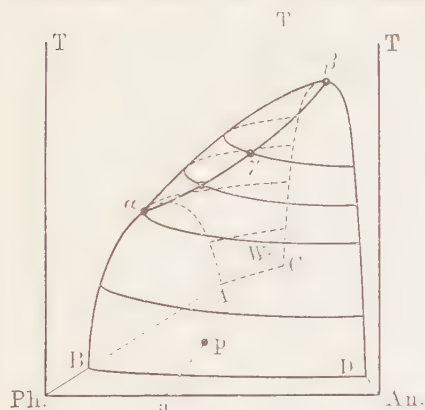


Fig. 208.

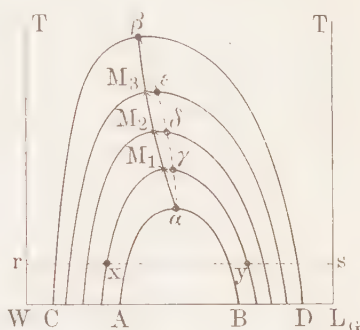


Fig. 209.

Fig. 209 gibt einige Entmischungskurven wieder. Die Kurve $A\alpha B$ bezieht sich auf die Mischungen von Phenol und Wasser, und die Kurve $C\beta D$ auf Wasser und Anilin. Die drei anderen auf je eine Mischungsreihe, für die das Verhältnis der Mengen von Anilin und Phenol ein unveränderliches ist. Für diese fallen die Maximalpunkte M_1 , M_2 und M_3 mit den kritischen γ , δ und ϵ nicht zusammen. Die Lösungen x und y (Fig. 209) sind nicht aneinander gesättigt wie zwei binäre Mischungen gleicher Temperatur. Fig. 209 ist die Projektion der Löslichkeitsfläche (Fig. 208) auf die Ebene $WPhT$.

c) Wasser—Phenol—Triäthylamin.

Wasser und Phenol haben Ph. einen oberen kritischen Punkt bei 68° , Wasser und Triäthylamin einen unteren kritischen Punkt bei $18,7^\circ$, und Phenol und Triäthylamin sind in allen Verhältnissen miteinander

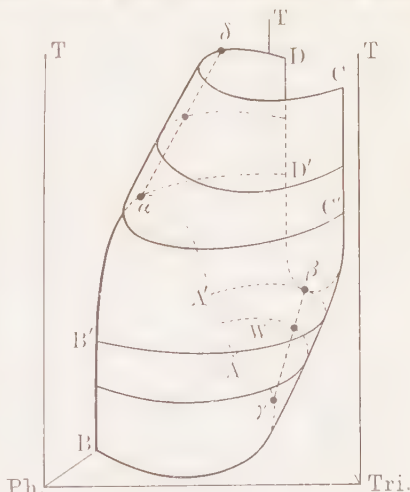


Fig. 210.

¹⁾ Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 577; 30, 460, 1899.

mischar. Die Löslichkeitsfläche muß sich daher von Ebene W, Ph, T , zur Ebene W, Tri, T neigen (Fig. 210), und es gibt daher in diesem Falle zwei kritische Kurven $\alpha\delta$ und $\beta\gamma$.

6. Der Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Lage der isothermen Löslichkeitskurven.

Um die isothermen Löslichkeitskurven miteinander zu vergleichen, projizieren wir zwei derselben auf die Dreiecksebene. In Fig. 211 umschließt die Löslichkeitskurve tieferer Temperatur T die der höheren Temperatur $T + dT$.

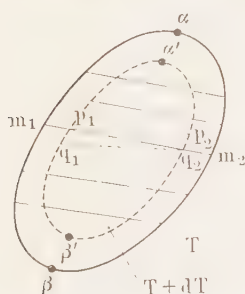


Fig. 211.

Die Konoden der umschlossenen Löslichkeitskurve sind $p_1 p_2$ und $q_1 q_2$, die der umschließenden $m_1 m_2$ schneiden diese unter einem Winkel. In diesem Falle tritt bei steigender Temperatur eine Zusammenziehung des heterogenen Feldes ein, es kann aber auch eine Ausdehnung desselben stattfinden. Schließlich kann auch eine Verschiebung desselben eintreten, so daß die Projektionen der beiden Löslichkeitskurven sich durchschneiden.

Die Wärmemenge, welche beim isothermen Übergang der Masseneinheit der Schicht 2 in eine sehr große Masse der Schicht 1 aufgenommen

wird, sei $+ \mathcal{A}w_{21}$, und die beim Übergange der Masseneinheit der Schicht 1 in die Schicht 2 sei $+ \mathcal{A}w_{12}$. Diese beiden Wärmemengen sind nicht nur verschieden, sondern sie können auch verschiedene Vorzeichen haben. In der Nähe eines kritischen Punktes haben sie aber gleiche Vorzeichen, und in einem kritischen Punkte werden sie Null.

Bei wachsender Temperatur löst sich ein wenig der Schicht 2 in der Schicht 1, wenn $\mathcal{A}w_{21} > 0$, 1 in der Schicht 2, wenn $\mathcal{A}w_{12} > 0$, und die umgekehrten Vorgänge finden statt, wenn $\mathcal{A}w_{21}$ und $\mathcal{A}w_{12}$ negativ sind. Hieraus folgt, daß bei wachsender Temperatur das heterogene Feld sich verkleinert, wenn $\mathcal{A}w_{12}$ und $\mathcal{A}w_{21} > 0$, daß es sich vergrößert, wenn beide Wärmen negativ sind, und daß es sich verschiebt, wenn beide Wärmen verschiedene Vorzeichen haben.

Bezeichnen in analoger Weise $\mathcal{A}v_{12}$ und $\mathcal{A}v_{21}$ die Volumänderungen beim Übergange der Masseneinheit der einen Schicht in eine sehr große Masse der anderen, so gilt für isotherme Drucksteigerung die Regel, daß, wenn beide Volumänderungen negativ sind, das heterogene Feld sich verkleinert, daß es sich hingegen vergrößert, wenn beide positiv sind, und daß es sich verschiebt, wenn beide verschiedene Vorzeichen haben.

7. Der Einfluß eines dritten Stoffes auf die Mischung zweier binärer Flüssigkeitsschichten.

Nach jedem Zusatz eines dritten Stoffes A zu dem Gemenge $L\alpha$ zweier binärer Schichten kann die Temperatur des Klarwerdens oder die des Trübwerdens bestimmt werden. Kurve αR in Fig. 212. Der kritischen Konzentration auf der Löslichkeitskurve der binären Mischungen von B und C möge der Punkt α entsprechen. Durch Zusatz von A zu diesem Gemenge beider Schichten ändert sich die Klärungstemperatur auf der Kurve αR (Fig. 213). Diese Kurve ist

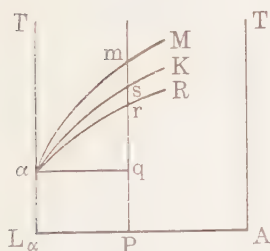


Fig. 212.

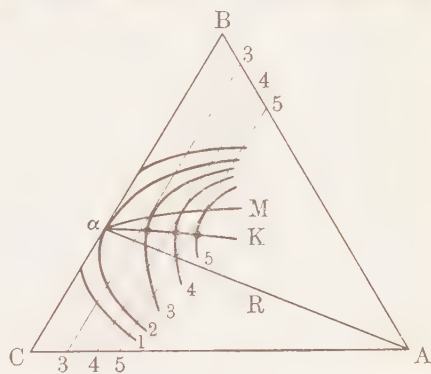


Fig. 213.

nicht zu verwechseln mit der kritischen Kurve αK (Fig. 212 und 213), die durch die Punkte der Löslichkeitskurve geht, in denen die beiden Schichten identisch werden. Obwohl man beim Zusatz von A vom kritischen Gemenge ausgeht, so bleibt doch beim Zusatz von A die Mischung nicht auf der kritischen Kurve αK , sondern sie ändert ihre Zusammensetzung auf der Geraden αA . Um auf der kritischen Kurve zu bleiben, müßte man außer A auch noch B zur Anfangsmischung α zusetzen.

Legt man an die Löslichkeitskurven 3, 4 und 5 Tangenten parallel der Dreiecksseite BC , so hat die Mischung des Berührungspunktes der Tangente mit der Löslichkeitskurve die höchste Klärungstemperatur von allen Mischungen, die auf dieser Tangente liegen. Die Mischungen höchster Klärungstemperatur liegen in Fig. 212 und 213 auf den Kurven αM . In analoger Weise könnte man die Kurven höchster Klärungstemperatur für unveränderlichen Gehalt an B oder C konstruieren.

8. Der Teilungskoeffizient.

Wird zu einem Gemenge zweier binärer Schichten ein dritter Stoff gesetzt, so verteilt er sich zwischen beiden Schichten in ungleicher

Weise. Das Verhältnis der Konzentrationen des dritten Stoffes in beiden Schichten wird der Teilungskoeffizient genannt. Die Konzentration des dritten Stoffes wird gewöhnlich auf die Einheit des Volumens bezogen. Der Teilungskoeffizient ist von der Konzentration des dritten Stoffes in einer der beiden Phasen unabhängig, wenn der dritte Stoff in beiden Phasen in demselben Molekularzustande sich befindet. Der dritte Stoff löst sich also in der zweiten Phase proportional seiner Konzentration in der ersten Phase, wie ein Gas in einer Flüssigkeit sich proportional seinem Drucke löst. Wenn der dritte Stoff in einer Phase hauptsächlich in Form von Doppelmolekülen gelöst ist, wie Benzoesäure in Benzol, während er in einer anderen Phase, z. B. Wasser, in Form von einfachen Molekülen gelöst ist, so ist nicht der Quotient beider Konzentrationen unabhängig von der Konzentration in einer Phase, sondern die Wurzel aus der Konzentration im Benzol dividiert durch die Konzentration im Wasser¹⁾.

Von der Temperatur muß der Teilungskoeffizient in hohem Maße abhängen. Denn bei der kritischen Temperatur der beiden flüssigen Phasen, zwischen denen die Verteilung des dritten Stoffes vor sich geht, wird er den Wert 1 haben, da beide Phasen bei dieser Temperatur identisch sind. Wenige Zehner von Graden unterhalb der kritischen Temperatur weichen aber seine Werte schon sehr stark von dem bei der kritischen Temperatur ab.

In Fig. 214 ist die Kurve aKc in der xt -Ebene die Löslichkeitskurve der beiden Flüssigkeiten. Wenn die zugesetzte Menge des dritten Stoffes y sehr gering ist, so wird sich durch seinen Zusatz die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten nicht merklich ändern. Der Quotient der Längen, ab durch cd , die den Konzentrationen y des dritten Stoffes proportional sind, ist der Teilungskoeffizient. Dieser Quotient nähert sich mit wachsender Temperatur dem Werte 1, um im kritischen Punkte K diesen Wert zu erreichen.

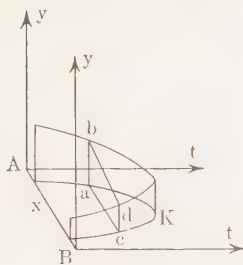


Fig. 214.

Der Teilungskoeffizient kann als Maß der Attraktion, Affinität, des dritten Stoffes zu den beiden flüssigen Schichten betrachtet werden. Es ist zu erwarten, daß, wenn der dritte Stoff mit dem Hauptbestandteil der einen flüssigen Schicht Verbindungen bildet, mit dem der anderen aber nicht, der dritte Stoff in derjenigen Schicht in überwiegender Menge sich finden wird, in der der Hauptbestandteil Verbindungen mit ihm bildet. Die Verbindungsfähigkeit der Metalle untereinander ist

¹⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 110, 1891.

bekannt. Ein Teil derselben bildet miteinander Verbindungen, während aus den flüssigen Mischungen zweier Metalle des anderen Teiles sich keine Verbindungen ausscheiden. Bringt man zu zwei Metallen, die sich im flüssigen Zustande wenig ineinander lösen, ein drittes Metall, das mit dem Metall der einen Schicht Verbindungen bildet, während es mit dem der anderen Schicht keine Verbindung eingeht, so ist zu erwarten, daß das dritte Metall in größerer Menge zu dem Metall geht, mit dem es Verbindungen bildet. Das trifft auch zu.

III. Dreistoffsysteme, in denen Kristalle auftreten.

Die Behandlung der Dreistoffsysteme mit verschiedenen Kristallarten ist eine verschiedene, je nachdem ob es sich um die Feststellung von Gleichgewichten bei einer bestimmten Temperatur handelt, oder um die Abhängigkeit von Gleichgewichtssystemen von der Temperatur. Da die isothermen Gleichgewichte leicht zu übersehen sind und da sie die Grundlage des komplizierteren Falles der Berücksichtigung variabler Temperatur bilden, so sollen sie zuerst in einigen Beispielen behandelt werden. Die komplizierteren Verhältnisse, die bei der Abkühlung von Schmelzen eintreten, haben besonderes Interesse, weil ihre Kenntnisse für die Legierungskunde und die Silikatchemie hoher Temperaturen von grundlegender Bedeutung sind.

A. Die isothermen Gleichgewichte.

Als Kristallarten können die Kristalle der Komponenten, der binären Verbindungen und der ternären Verbindungen auftreten.

Die Löslichkeitskurve c_1c_2 der Komponente C (Fig. 215) kann sich höchstens über einen Winkel von 60° ausbreiten. Ihre Konoden breiten sich dann fächerförmig über den Winkel aus. Fällt die Zusammensetzung der Mischung in das Feld Cc_1c_2 , so spaltet sie sich nach der Hebelbeziehung in die Kristalle C und eine gesättigte Lösung, deren Zusammensetzungspunkt auf der Löslichkeitskurve c_1c_2 liegt. Diese Kurve trennt das Feld Cc_1c_2 der Gemenge von C -Kristallen und der an ihnen gesättigten Lösungen vom Felde der ungesättigten Lösungen.

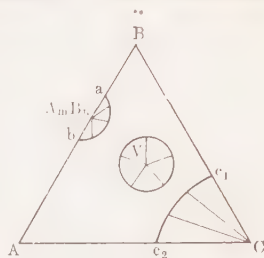


Fig. 215.

Die Löslichkeitsisotherme einer binären Verbindung kann sich über einen Winkel bis zu 180° ausbreiten. In Fig. 215 ist die Kurve ab die Löslichkeitsisotherme der binären Verbindung, sie reicht vom ersten

Löslichkeitspunkte a der binären Verbindung in binären Mischungen bis zum zweiten analogen Löslichkeitspunkte b .

Schließlich muß die Löslichkeitskurve einer ternären Verbindung V eine in sich geschlossene Kurve sein, wenn sie nicht von anderen Löslichkeitskurven geschnitten wird. Der Winkel, den die Konoden der Löslichkeitskurve einer ternären Verbindung bestreichen, kann auf 360° wachsen.

Wenn die Kristallarten in ihren gesättigten Lösungen sich unter Wärmeabsorption lösen, so müssen sich mit wachsender Temperatur die Zustandsfelder ihrer Gemenge mit gesättigten Lösungen verkleinern und beim Schmelzpunkte der betreffenden Kristallart zu einem Punkte zusammenschrumpfen. Denkt man sich in den Ecken des gleichseitigen Dreiecks Senkrechte zur Dreiecksebene errichtet und durch diese Ebenen senkrecht zur Dreiecksebene gelegt, so können in diesem prismatischen Raum die Löslichkeitsisothermen für verschiedene Temperaturen auf den Senkrechten zur Dreiecksebene geordnet werden.

In Fig. 216 sind mit B_1 und A_1 die Schmelzpunkte der Komponenten B und A bezeichnet, mit D_1 der der binären Verbindung D .

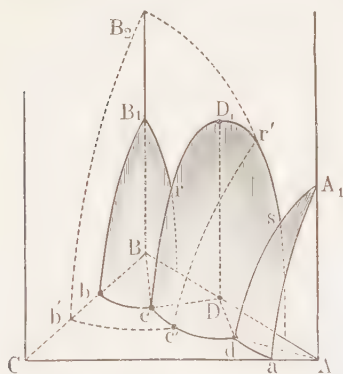


Fig. 216.

Durch die auf der Temperaturachse geordneten Löslichkeitsisothermen dieser drei Kristallarten sind ihre Löslichkeitsflächen gelegt. Die Löslichkeitsfläche der B -Kristalle ist B_1rcb , die Löslichkeitsfläche der binären Verbindung ist D_1sdc und die Löslichkeitsfläche der A -Kristalle ist A_1sda . Da bei sinkender Temperatur die Löslichkeitsflächen sich über ein größeres Gebiet der Dreiecksebene ABC ausbreiten, so werden benachbarte Löslichkeitsflächen sich schneiden. Die Raumkurven rc und sd geben die

Zusammensetzungen der Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur an, die an zwei Kristallarten gesättigt sind.

Die Löslichkeits- oder Schmelzkurven in der binären Mischungsreihe $A-B$ sind die Kurven B_1r , rD_1s und sA_1 . Die Tangenten an diese drei Kurven unterscheiden sich durch ihre Richtungen. Im Punkte D_1 ist $\frac{dT}{dx} = 0$, während in den Punkten A_1 und B_1 $\frac{dT}{dx}$ einen endlichen Wert hat (S. 105). Da für die Richtung der Schmelzkurven der beiden Komponenten A und B auch in den beiden anderen binären Mischungsreihen die analoge Beziehung gilt, so muß die Tangential-

ebene an die Löslichkeitsfläche im Schmelzpunkte einer Komponente die Dreiecksebene unter einem bestimmten Winkel schneiden. Dasselbe gilt auch für die Tangentialebenen an die Löslichkeitsfläche im Schmelzpunkte der binären Verbindung, obwohl die Tangente an die Löslichkeitskurve in der Ebene ABT parallel zur x -Achse verläuft. Ein verschwindender Zusatz von A oder B zur Schmelze ihrer Verbindung erniedrigt diesen Schmelzpunkt nicht infolge einer Zurückdrängung der Dissoziation der Verbindung in ihrer Schmelze, ein Zusatz der dritten Komponente C zur Schmelze der Verbindung D wirkt aber als Zusatz eines Fremdkörpers erniedrigend auf den Schmelzpunkt der Verbindung.

Die binäre Verbindung kann auch inkongruent schmelzen, nämlich in B -Kristalle, und die Schmelze r' zerfallen. Dann muß die Löslichkeitsfläche der B -Kristalle die der Verbindung D in einer Kurve $r'c'$ schneiden. Auch die Lösungen dieser Kurve sind doppelt gesättigt an B - und D -Kristallen. Der Vorgang der Kristallisation in diesem Falle wird noch näher erörtert werden.

In Fig. 217 ist die kuppelförmige Löslichkeitsfläche einer ternären Verbindung dargestellt. Der Schmelzpunkt V_1 dieser Verbindung ist nicht nur der höchste Punkt dieser Fläche, wie es der Schmelzpunkt der binären Verbindung D (Fig. 216) ebenfalls ist, sondern der Schmelzpunkt der ternären Verbindung ist auch ein Maximalpunkt der Fläche, da die Tangentialebene in diesem Punkte parallel der Dreiecksebene verläuft. Die ersten verschwindenden Zusätze einer der drei Komponenten zur Schmelze erniedrigen den Schmelzpunkt der Verbindung nicht, weil sie in der Schmelze als Dissoziationsprodukte der Verbindung vorhanden sind, und daher durch ihren Zusatz die Dissoziation zurückgedrängt wird.

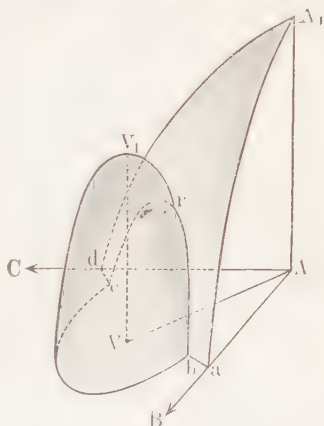


Fig. 217.

Die Löslichkeitskurve der ternären Verbindung wird durch die der Komponente A in der Raumkurve crb geschnitten. Die flüssigen Mischungen der Geraden AV spalten sich bei der Kristallisation in A - und V -Kristalle. Das Schnittdiagramm A_1AIV_1 hat zwei Schmelzkurven V_1r und A_1r , die sich in dem Punkte r schneiden. In diesem Punkte kristallisieren die eutektischen Reste aller Schmelzen des Schnittes AV . Dieses Schnittdiagramm hat also die Haupteigenschaften des ersten binären Schmelzdiagramms (S. 124). Durch Zusätze

von *C* oder *B* wird die Temperatur des eutektischen Punktes *r* erniedrigt werden. Der Punkt *r* ist daher ein Maximalpunkt auf der Schnittkurve der Löslichkeitsflächen von *V* und *A* und liegt über der Geraden *V**A*. Auch auf den Schnittkurven der Löslichkeitsfläche einer binären Verbindung mit der einer Komponente, die in der Verbindung nicht enthalten ist, oder auf den Schnittkurven zweier binärer Verbindungen, welche auf zwei verschiedenen Seiten des Dreiecks liegen, oder auf den Schnittkurven der Löslichkeitsflächen einer binären und einer ternären Verbindung treten solche Maximalpunkte auf.

1. Isotherme Löslichkeit einer Kristallart in den Mischungen zweier Flüssigkeiten.

In Fig. 218 gibt der Punkt *w* die Zusammensetzung der mit den Kristallen von *Z* gesättigten wässrigen Lösung, und der Punkt *a* die Zusammensetzung der an *Z* gesättigten alkoholischen Lösung. Die Kurve

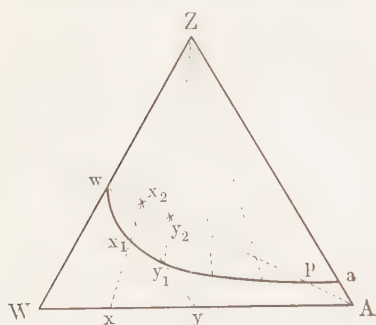


Fig. 218.

aw ist die Löslichkeitskurve von *Z* in Wasser—Alkoholmischungen. Das Feld *wW**Aa* ist das der ungesättigten Lösungen. Eine Mischung der drei Komponenten, deren Zusammensetzung in das Feld *Zwa* fällt, spaltet sich in *Z*-Kristalle und eine an ihnen gesättigte Lösung, und zwar sind die Mengen beider Phasen durch die Hebelbeziehung gegeben. Für eine gegebene Gesamtzusammensetzung x_2 erfährt man die Zusammensetzung der gesättigten Lösung, indem

man durch die Punkte x_2 und *Z* eine Gerade legt, ihr Schnittpunkt x_1 mit der Löslichkeitskurve gibt die gesuchte Zusammensetzung.

Setzt man, um *Z* zu fällen, zur gesättigten Lösung *w* Alkohol, so wird die Mischung an *Z* übersättigt. Wenn durch den Zusatz die Zusammensetzung der Lösung y_2 geworden ist, so hat sich aus ihr eine

Menge *Z* ausgeschieden, die gleich ist $\frac{x_1}{x_1 Z} x_2$ multipliziert mit der Gesamt-

menge. Die gefällte *Z*-Menge wird die maximale sein bei dem Zusatz von *A*, der dem Berührungspunkte einer Tangente aus *A* an die Löslichkeitskurve entspricht. Bei weiterem Zusatz von Alkohol nimmt die ausgeschiedene Menge wieder ab, bis schließlich, wenn der Punkt *p* erreicht ist, alles *Z* wieder in Lösung gegangen ist.

Eine Ausscheidung von *Z* findet auch aus allen ungesättigten Lösungen von *Z* in *W* statt, deren Zusammensetzungen zwischen dem

Punkte w und dem Schnittpunkte der Tangente an die Löslichkeitskurve aus A mit der Dreiecksseite WZ liegen.

Auch beim Mischen der beiden gesättigten Lösungen x_1 und y_1 wird eine übersättigte Lösung entstehen, denn die Zusammensetzung der Mischung liegt auf der Geraden, die x_1 und y_1 verbindet. In diesem Falle wird also die Zusammensetzung der Mischung ins heterogene Feld fallen.

Der Wassergehalt der gesättigten Lösungen ändert sich bei der angegebenen Form der Löslichkeitskurve in folgender Weise. Auf einer Parallelen zur Dreiecksseite ZA durch den Punkt w liegen nur Mischungen mit gleichem Wassergehalt, daher nimmt bei Zusatz von A zur gesättigten Lösung der Wassergehalt zuerst zu, wird im Punkte y_1 gleich dem der ursprünglichen Lösung w und nimmt dann weiter ab. Wenn jene Parallele die Löslichkeitskurve nicht schneidet, dann nimmt der Wassergehalt der gesättigten Lösung bei Alkoholzusatz ab, und wenn die Löslichkeitskurve auch von der Geraden wA nicht geschnitten wird, dann kann durch Zusatz von A eine Fällung von Z nicht erfolgen.

Die Löslichkeitskurven vieler Salze in den Mischungen zweier Flüssigkeiten wenden ihre konvexe Seite der Dreiecksseite $W-A$ zu, es kommt aber auch vor, daß die Löslichkeitskurve über der $W-A$ -Seite ein Maximum aufweist, wie die Löslichkeitskurve des Bernsteinsäurenitrils in Mischungen von Alkohol und Wasser¹⁾.

2. Löslichkeit eines Salzes und seines Hydrates in Mischungen von Alkohol und Wasser.

Das Salz S und sein Hydrat H haben in den Wasser-Alkoholgemischen bestimmte Löslichkeiten, ihre Löslichkeitskurven hp und sp (Fig. 219) schneiden sich im Punkte p . Diese Lösung ist gesättigt sowohl am Hydrat als auch an anhydrischen Salz. Das Feld $WhpsA$ ist das der ungesättigten Lösungen. Ein Gemenge, dessen Zusammensetzung in das Feld Hph fällt, teilt sich in Hydratkristalle und eine gesättigte Lösung, deren Zusammensetzung sich ergibt, wenn durch den Punkt des Gemenges und den Punkt H eine Gerade gelegt wird, der Schnittpunkt dieser Geraden und der Kurve hp gibt die Zusammensetzung der am Hydrat gesättigten Lösungen. Die Mengen der Lösung und des Hydrats sind nach der Hebelbeziehung dieser Konode zu entnehmen. Fällt die Zusammensetzung des Gemenges von Flüssigkeit und Salz oder Hydrat in das Feld SpS , so teilt es sich in anhydrisches Salz und eine an ihm gesättigte Lösung. Fällt schließlich die Zusammensetzung des Gemenges in das Feld HSp , so teilt es sich in die an H und

¹⁾ F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 114, 1898.

S gesättigte Lösung p und die Kristalle von H und S nach der ternären Hebelbeziehung. Aus dieser Lage der Zustandsfelder ergibt sich folgendes. Fügt man sukzessive zu einem wasserhaltigen Alkohol x , dessen Zusammensetzung zwischen W und p_s liegt, das Hydrat H , so bilden zuerst ungesättigte Lösungen, dann die gesättigte Lösung, und schließlich erscheint neben ihr das Hydrat. Liegt aber der x -Wert des $W-A$ -Gemisches zwischen p_H und A , so wird nach Überschreitung der Sättigungskurve ps dem Hydrat Wasser entzogen und es verwandelt sich in das wasserfreie Salz. Wässriger Alkohol, dessen x -Wert zwischen p_s und p_H liegt, entzieht bei seiner Sättigung weder dem Hydrat Wasser noch wird ihm vom wasserfreien Salz Wasser entzogen.

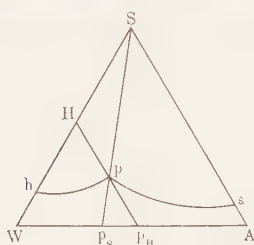


Fig. 219.

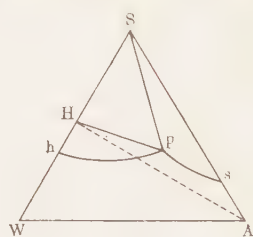


Fig. 220.

Wenn der Punkt p in dem Dreieck HAS liegt (Fig. 220), so wird das Hydrat sogar durch wasserfreien Alkohol nicht entwässert, denn dann schneidet keine Gerade von H nach Punkten der $W-A$ -Seite die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes ps . Wenn der wasserfreie Alkohol nicht wasserentziehend wirkt, so kann doch seine an S gesättigte Lösung in dieser Weise wirken. Bedingung hierfür ist, daß eine Gerade von s nach H die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes sp schneidet.

Der Dampfdruck der an dem Hydrat gesättigten Lösung ist größer als der des Hydrats. Der Partialdruck des Wassers der Lösungen der Kurve hp ist unveränderlich und gleich dem Dampfdruck des Hydrats. Bei noch größerem Alkoholgehalt auf der Kurve ps sinkt der Partialdruck des Wassers über der gesättigten Lösung unter den des Hydrats, und daher destilliert das Wasser aus dem Hydrat in die Lösung.

Die Löslichkeitskurven von Na_2SO_4 und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in Alkohol-Wassergemischen sind für mehrere Temperaturen bestimmt worden¹⁾. Bei 15 und 25° hat man die Löslichkeitskurven des Hydrats

¹⁾ F. A. H. Schreinemakers und Frl. W. C. de Baat, Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 551, 1909.

alle drei Sättigungskurven. Schließlich wird die eutektische oder kryohydratische Temperatur erreicht, bei der das Feld der ungesättigten Lösungen verschwindet. Die kryohydratische Temperatur der Lösung zweier Salze liegt naturgemäß tiefer als die der Lösungen der beiden

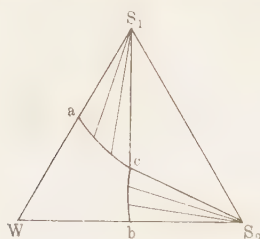


Fig. 222.

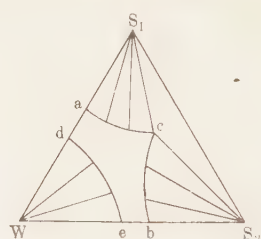


Fig. 223.

einzelnen Salze. Von *Schreinemakers* sind die kryohydratischen Temperaturen der Lösungen zweier Salze zusammengestellt. Den Formeln der Salze folgen die Krypunkte der Lösung des einzelnen Salzes und diesen der Krypunkt der an beiden Salzen und Eis gesättigten Lösung, deren Konzentrationen den zitierten Abhandlungen zu entnehmen sind.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 1,2 ⁰	— 3,0 ⁰	— 4,5 ^{0 1)}
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 1,2	— 3,9	— 5,1 ¹⁾
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 1,2	— 2,0	— 3,0 ²⁾
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	— 1,2	— 6,5	— 8,3 ³⁾
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	— 1,2	— 2,0	— 3,0 ⁴⁾
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	NaNO_3	— 1,2	— 17,9	— 19,7 ⁵⁾
KCl	KNO_3	— 10,8	— 2,85	— 11,5 ⁶⁾
KCl	K_2SO_4	— 10,8	— 1,55	— 10,9 ⁶⁾
KCl	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	— 11,1	— 33,6	— 34,3 ⁷⁾
K_2SO_4	KNO_3	— 1,55	— 2,85	— 3,3 ⁶⁾
K_2SO_4	KNO_3	— 1,5	— 2,9	— 3,8 ⁵⁾
NaNO_3	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 17,9	— 21,4	— 25,2 ⁵⁾

Wasser— Na_2SO_4 — NaCl (¹⁸). Beide Salze bilden Hydrate, die unter Zersetzung schmelzen. $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zerfällt bei -8° in NaCl und

¹⁾ H. Wetzel, Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 419, 1905.

²⁾ J. Koppel, ebenda **52**, 419, 1905.

³⁾ A. Gumperz, ebenda, **52**, 419, 1905.

⁴⁾ J. Koppel, ebenda **42**, 1, 1903.

⁵⁾ D. Mazzotto, Rend. del Roy. Inst. Lombardo, Serie II, Vol. 23, Fasc. 13—14, 1890.

⁶⁾ G. Bruni, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 187, 1898; Gazz. Chim. Ital. **27**, 1, 537—561, 1897.

⁷⁾ J. H. van't Hoff, W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 64, 1899.

⁸⁾ P. A. H. Schreinemakers u. Fr. W. C. de Baat, ebenda **67**, 553, 1909.

eine gesättigte Lösung, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei $32,5^\circ$ in Na_2SO_4 und eine gesättigte Lösung. Zwischen 18 und $32,5^\circ$ haben die Isothermen die Lage der Fig. 224. Z_{10} bezeichnet das Glaubersalz.

4. Doppelsalze.

Die beiden Salze S_1 und S_2 bilden ein Doppelsalz. Es werden dann sechs Felder zu unterscheiden sein. 1. Das der ungesättigten Lösungen $Wb f d c a$; 2., 3. und 4. die Felder gesättigter Lösungen an S_1 , D und S_2 ; und außerdem die beiden Felder der doppelt gesättigten Lösungen f und c (Fig. 225 und 226). Bezüglich des Verhaltens des Doppelsalzes sind zwei Fälle zu unterscheiden. 1. Das Doppelsalz wird durch Zusatz von Wasser nicht zersetzt. In diesem Falle schneidet die Gerade DW die Löslichkeitskurve des Doppelsalzes $f c$. 2. Das Doppelsalz wird durch Zusatz von Wasser zersetzt. In diesem Falle schneidet die Gerade DW (Fig. 226) die Löslichkeitskurve des Doppel-

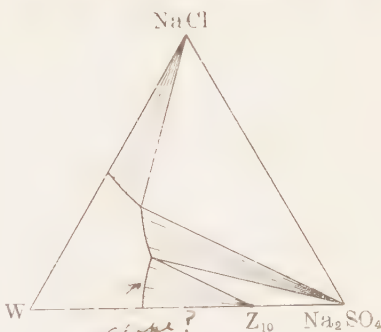


Fig. 224.
cf. Bloodale, *Ex. det. salt sol.*, p. 7.

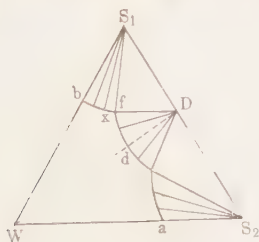


Fig. 225.

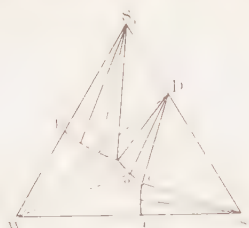


Fig. 226.

salzes nicht. Im ersten Falle bildet sich beim ersten Zusatz von Wasser zum Doppelsalz D dessen gesättigte Lösung d , im zweiten Falle aber entsteht aus dem Doppelsalz D das Salz S_1 und die an beiden gesättigte Lösung f . Gelangt bei weiterem Zusatz von Wasser das Gemenge in das Feld $S_1 b f$, so verschwindet das Doppelsalz und es bleibt das Salz S_1 mit einer gesättigten Lösung übrig. Schließlich verschwindet bei weiterem Wasserzusatz auch das Salz S_1 , die gesättigte Lösung hat dann die Zusammensetzung e .

Dampft man eine ungesättigte Lösung ein, in der S_1 und S_2 in demselben Verhältnis gelöst sind, in dem sie im Doppelsalz vorhanden sind, so beginnt die Ausscheidung des Doppelsalzes im ersten Falle nach Überschreiten des Punktes d , und man darf bis zur Trockene

eindampfen, ohne das Auftreten von S_1 oder S_2 neben dem Doppelsalz befürchten zu müssen. Im zweiten Falle scheidet sich aber aus jener Lösung nicht das Doppelsalz D , sondern das Salz S_1 aus. Erst wenn der Wassergehalt kleiner wird als der des Schnittpunktes der Geraden S_1f und WD , kann die Ausscheidung des Doppelsalzes beginnen. Wenn bei weiterem Eindampfen nicht Schichten des Doppelsalzes die S_1 -Kristalle überkrusten, dann kann bei hinreichender Diffusionsgeschwindigkeit vom gelösten S_2 in die zuerst ausgeschiedenen S_1 -Kristalle alles Salz in Form des Doppelsalzes ausgeschieden werden. Um im zweiten Falle reines Doppelsalz zu gewinnen, muß man von einer Lösung ausgehen, in der das Verhältnis der Menge von S_2 zu der von S_1 größer ist als im Doppelsalz. Auf der Geraden Wg trifft das zu. Dampft man eine ungesättigte Lösung, deren Zusammensetzung auf der Geraden Wg liegt, ein, so tritt beim Überschreiten der Löslichkeitskurve von D die Ausscheidung von D ein, und die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bewegt sich nach e hin. Dieser Punkt darf bei weiterem Eindampfen nicht erreicht werden, da in ihm neben D sich auch S_2 ausscheidet. Um die Ausbeute an D zu steigern, kann man den Gehalt der gesättigten Lösung an S_1 durch Zusatz dieses Salzes vergrößern. Man sieht, wie wichtig es in einem solchen Falle ist, die quantitativen Verhältnisse während des Eindampfens zu verfolgen. Auf Grund eines Realdiagramms ist das bei Anwendung der Hebelbeziehung ausführbar. Wenn die drei Kristallarten S_1 , D und S_2 schwer voneinander zu unterscheiden sind, also Zweifel betreffs ihrer Verschiedenheit bestehen, so kann folgendes Verfahren zu ihrer Unterscheidung dienen: Setzt man zu der gesättigten Lösung von S_1 , in der sich S_1 -Kristalle befinden, die fraglichen Kristalle hinzu, so wird sich die Zusammensetzung der gesättigten Lösung nicht ändern, wenn die fraglichen Kristalle mit S_1 identisch sind. Es wird aber eine Änderung ihrer Zusammensetzung stattfinden, wenn sie ein Doppelsalz sind. Zur Kontrolle kann noch der analoge Versuch mit der gesättigten Lösung der S_2 -Kristalle ausgeführt werden. Ein Zusatz von D zu den gesättigten Lösungen f bis e , würde die Zusammensetzung der gesättigten Lösung nicht ändern.

5. Die Doppelsalze



Fig. 227 gibt eine Isotherme bei 30° . Man ersieht, daß beide Doppelsalze durch Zusatz von Wasser gespalten werden. Die Vor-

¹⁾ F. A. H. Schreinemakers und P. H. Hoenen, Chem. Weekbl. **6**, 51, 1909.

gänge beim Zusatz von Wasser zu den Doppelsalzen sind aus dem Diagramm abzulesen, ebenso die Vorgänge beim Eindampfen. Die Ausscheidung von D_{12} beim Eindampfen erfolgt aus Lösungen, die mehr als $3\text{NH}_4\text{NO}_3$ auf 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enthalten, und die des Doppelsalzes D_{13} aus bedeutend NH_4NO_3 -reicheren Lösungen.

6. Die Ermittlung der Zusammensetzung eines Doppelsalzes.

Wenn das Doppelsalz von seiner Mutterlauge schwer zu trennen ist, so kann seine Zusammensetzung nach der Restmethode von *Schreinemakers*¹⁾ bestimmt werden. Zwei an D gesättigte Lösungen a und b werden analysiert und ebenso die beiden Bodenkörper, mit denen die beiden Lösungen im Gleichgewicht waren. Die beiden Bodenkörper sind ziemlich weitgehend von ihrer Mutterlauge zu befreien. Die Punkte a' und b' , welche die Zusammensetzung der beiden Bodenkörper, an denen noch Mutterlauge haftet, angeben, müssen auf zwei Geraden liegen, welche die Punkte der beiden gesättigten Lösungen mit dem Punkte des Doppelsalzes verbinden. Daher kann dieser gefunden werden, wenn man durch a und a' eine Gerade legt und ebenso durch b und b' (Fig. 228). Der Punkt, in dem sich die beiden Geraden schneiden, gibt die Zusammensetzung des Doppelsalzes an. Wenn das Doppelsalz wasserfrei ist, so muß der gefundene Punkt auf der Dreiecksseite S_1S_2 liegen, wenn es wasserhaltig ist, so liegt er im Dreieck. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes wird den multiplen Proportionen entsprechen.

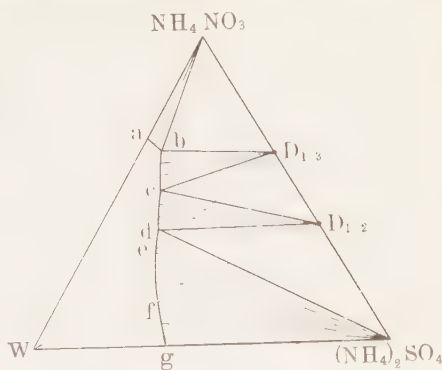


Fig. 227.

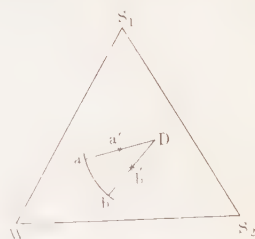


Fig. 228.

7. Die Razemate.

Die Löslichkeiten der beiden rechts- und linksdrehenden Komponenten d und l sind bei Spiegelbildisomerie dieselben. Trägt man in rechtwinkligen Koordinaten auf einer Achse die Löslichkeit

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 81. 1893; 55. 73. 1906; s. auch W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. 6, 178 u. 287, 1902.

des *d*-, auf der anderen die des *l*-Körpers auf, so werden die beiden Löslichkeitskurven des *d*- und *l*-Körpers symmetrisch verlaufen, da die Löslichkeit von *d* in einer *l*-haltigen Lösung dieselbe ist wie die von *l* in einer *d*-haltigen Lösung von gleichem Gehalt. Die an *d* und *l* gesättigte Lösung *c* muß also auf der Geraden liegen, die den rechten Winkel halbiert (Fig. 229). Bilden die beiden aktiven Körper eine Verbindung, dann wird die Löslichkeitskurve des Razemats *ge* von der Winkelhalbierenden ebenfalls halbiert (Fig. 230).

Ob die *d*- und *l*-Körper ein Razemat bilden oder nicht, kann auf folgenden Wegen entschieden werden.

Dampft man die linksdrehende Lösung von *d* und *l* ein, so scheidet sich zuerst *l* aus, bis der Punkt *c* (Fig. 229) erreicht ist, dann kristallisieren *d*- und *l*-Kristalle aus der

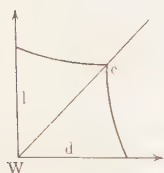


Fig. 229.

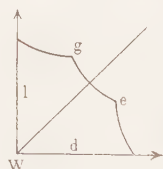


Fig. 230.

inaktiven Lösung. In diesem Falle entsteht bei der Temperatur des Eindampfens kein Razemat. Bildet sich ein solches, so wird beim Eindampfen der linksdrehenden Lösung durch Ausscheidung von *l* der Punkt *g* (Fig. 230) erreicht. Diese Lösung

ist zugleich am Razemat *r* und an *l* gesättigt, und bleibt es auch bei weiterem Eindampfen. Diese Lösung ist aber linksdrehend, da sie mehr *l* als *d* enthält. Zur Kontrolle wird man noch, von einer rechtsdrehenden Lösung ausgehend, ermitteln, ob sie beim Eindampfen eine inaktive oder rechtsdrehende Endlösung bildet. Auf die spontane Bildung von Kristallisationszentren der beim Eindampfen zu erwartenden Kristallarten wird man sich nicht verlassen dürfen, sondern durch Impfen mit zur Verfügung stehenden Keimen Übersättigungen zu vermeiden suchen.

Will man entscheiden, ob ein inaktives Präparat ein Gemenge von *l*- und *d*-Kriställchen oder eine razemische Verbindung ist, so sättigt man bei derselben Temperatur zwei Portionen der gesättigten Lösung des fraglichen Präparates, unter der sich noch ein Teil der Kristalle des Präparates befinden, mit dem *d*- und *l*-Körper. Wenn das Präparat ein Razemat ist, so ist seine gesättigte Lösung inaktiv, die auch am *d*-Körper gesättigte rechtsdrehend, und die auch am *l*-Körper gesättigte linksdrehend. Wenn das Präparat aber ein Gemenge des *d*- und *l*-Körpers ist, so sind die drei gesättigten Lösungen miteinander identisch und inaktiv.

Die symmetrische Lage der Löslichkeitskurven kommt nur bei den Spiegelbildisomeren vor. Verbindet man die *d*- und *l*-Form einer Säure oder Base mit der *d*-Form einer Base oder einer Säure, so sind die Löslichkeiten dieser Salze verschieden.

B. Die Temperatur-Konzentrationsmodelle.

1. Die Kristallisation flüssiger ternärer Mischungen, aus denen sich die reinen Komponenten ausscheiden.

Der Druck, unter dem sich die flüssigen Mischungen befinden, sei größer als der Dampfdruck jeder der Kristallarten, die mit den flüssigen Mischungen ins Gleichgewicht kommen, so daß also Gleichgewichte zwischen Dämpfen und Kristallarten nicht auftreten können. In den Ecken des gleichseitigen Dreiecks seien Senkrechte zur Dreiecksebene errichtet, auf denen die Schmelzpunkte der drei Komponenten aufgetragen werden. Über den Dreiecksseiten konstruiert man die Schmelzdiagramme der drei binären Mischungsreihen (Fig. 231). Von den Schmelzpunkten A , B und C der drei Komponenten wird je eine Fläche zu tieferen Temperaturen gehen. Die Punkte dieser Fläche geben die Temperaturen des Beginns der Kristallisation der flüssigen Mischungen an. Die drei Flächen schneiden die Seiten des Prismas $AA'C'C$, $CC'B'B$ und $BB'A'A$ in den drei Kurvenpaaren des Beginns der Kristallisation der binären Mischungen. Von diesen drei Flächen schneidet sich ferner je ein Paar in einer Raumkurve: po , so und ro . Diese drei Raumkurven gehen aus von je einem binären eutektischen Punkte und schneiden sich in dem ternären eutektischen Punkte o .

Jeder Punkt der drei Flächen des Beginns der Kristallisation gibt die Zusammensetzung einer Lösung an, die bei der Temperatur des betreffenden Punktes mit einer der drei Kristallarten im Gleichgewicht ist. Dementsprechend hat man sich als Konode jedes Punktes eine Parallele zur Dreiecksebene zu denken, welche eine Prismenkaute schneidet. Dieser Schnittpunkt gibt die Kristallart an, welche mit der Lösung bei der Temperatur des betreffenden Punktes im Gleichgewicht ist.

Jeder Punkt der drei Raumkurven gibt die Zusammensetzung einer Lösung an, die mit je zwei Kristallarten bei der Temperatur des

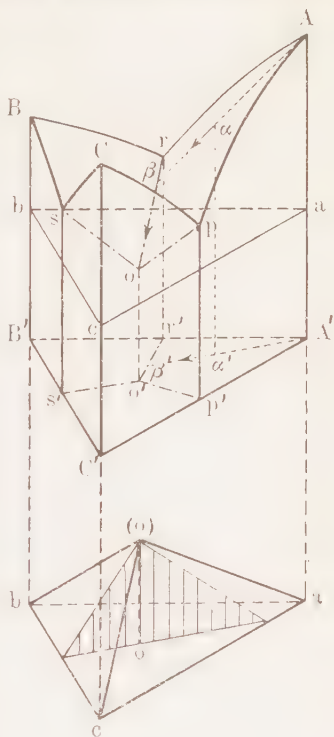


Fig. 231.

Punktes im Gleichgewicht ist. Dementsprechend hat man sich als Konode ein Dreieck zu denken, das parallel der Ebene des Konzentrationsdreiecks ist, und von dessen Ecken eine auf der Raumkurve und zwei auf den Prismenkanten liegen. Der eutektische Punkt hat drei Konoden, die in der Ebene eines Dreiecks parallel zur Ebene des Konzentrationsdreiecks liegen und den eutektischen Punkt mit den Kanten des Prismas verbinden, wodurch zum Ausdruck gebracht wird, daß drei Kristallarten mit der Lösung o bei der eutektischen Temperatur im Gleichgewicht sind.

Die Kristallisationsbahn einer Lösung oder Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes α' ist folgende. Die Temperatur des Beginns der Kristallisation liegt im Punkte α . Da sich aus der Schmelze A -Kristalle abscheiden, so müssen sich die Temperatur und die Zusammensetzung der Schmelze auf der Kurve $\alpha\beta$ ändern, der Schnittkurve der Fläche des Beginns der Kristallisation und einer Ebene, die durch $A'\alpha'$ und $A'A$ zu legen ist. Alle Schmelzen, deren Zusammensetzung auf der Geraden $A'\beta'$ liegen, werden also Teile ihrer Kristallisationsbahnen gemeinsam haben, und in allen wird die Ausscheidung der B -Kristalle bei derselben Temperatur eintreten, nachdem die Schmelze durch Ausscheidung von A die Zusammensetzung des Punktes β' angenommen hat. Während die Ausscheidung von B -Kristallen erfolgt, ändern sich die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze auf der Raumkurve βo , bis im eutektischen Punkte o zu den Kristallarten A und B noch C hinzutritt. Im Punkte o findet die Kristallisation bei konstanter Temperatur ihr Ende.

Entsprechend diesem Kristallisationsverlauf wird man auf der Abkühlungskurve einer ternären Schmelze folgende Verzögerungen des Temperaturabfalls beobachten. Auf der Abkühlungskurve der Fig. 232 findet man die erste Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit in Form eines Knickes bei der Temperatur des Punktes α , eine zweite bei der des Punktes β und schließlich einen Haltepunkt bei der Temperatur des Punktes o . Dieser Haltepunkt wird auf den Abkühlungskurven aller ternären Mischungen auftreten. Seine Zeitdauer wird bei gleichen Mengen der Schmelzen und bei gleichen Abkühlungsbedingungen für die Schmelze o am größten

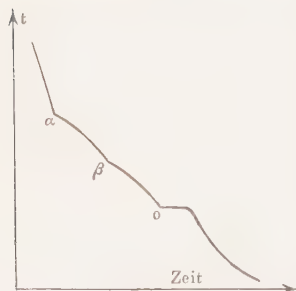


Fig. 232.

sein und proportional der Entfernung von o abnehmen, bis sie auf den Seiten des Dreiecks verschwindet. Es werden also die Zeiten der eutektischen Kristallisation proportional sein den Abständen der

Punkte der Ebenen eines Tetraeders von seiner Grundebene, der Ebene des gleichseitigen Dreiecks abc (Fig. 231, unterer Teil). Die Spitze des Tetraeders (o) wird senkrecht unter dem eutektischen Punkte o liegen.

Über die Abhängigkeit der Temperaturen des zweiten Knickes auf den Abkühlungskurven von der Zusammensetzung der Schmelzen kann man folgendes sagen.

Alle Schmelzen, aus denen sich primär dieselbe Kristallart ausscheidet, und deren Zusammensetzungen auf einer und derselben Geraden liegen, die durch den Eckpunkt des Konzentrationsdreiecks geht (z. B. Linie $A\beta'$, Fig. 231), werden den zweiten Knick bei derselben Temperatur haben. Fällt die Zusammensetzung der Schmelze auf eine der Projektionen der drei Raumkurven $o'r'$, $o'p'$ oder $o's'$, so findet sich auf der Abkühlungskurve nur ein Knick, dem ein Haltepunkt folgt. Hat die Schmelze die Zusammensetzung des eutektischen Punktes o' , so findet sich auf ihrer Abkühlungskurve nur ein Haltepunkt.

a) Die Isothermen.

Legt man durch das Raummodell (Fig. 231) Ebenen parallel der Ebene des Konzentrationsdreiecks $A'B'C'$, so schneiden sie die Flächen

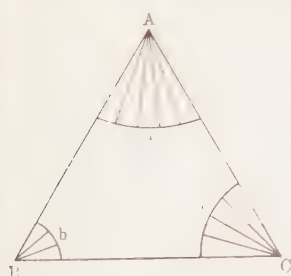


Fig. 233.

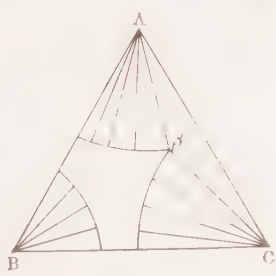


Fig. 234.

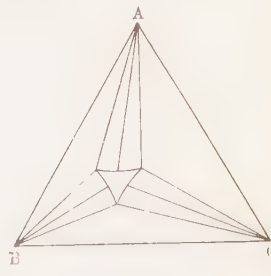


Fig. 235.

des Beginns der Kristallisation in den isothermen Löslichkeitskurven. Fig. 233 soll einen Schnitt wiedergeben bei einer Temperatur unterhalb der Schmelzpunkte der drei Komponenten, aber oberhalb der binären eutektischen Temperaturen. Die Kurven a , b und c sind die Löslichkeitskurven der drei Kristallarten A , B und C , die Konoden weisen auf die Zugehörigkeit jeder Löslichkeitskurve zu ihrer Kristallart hin. Einen Schnitt tieferer Temperatur unterhalb der des Punktes p (Fig. 231) und oberhalb der eutektischen s und r gibt Fig. 234 wieder. Zu den vier Zustandsfeldern der Fig. 233, dem Flüssigkeitsfelde und den drei Feldern heterogener Gleichgewichte ist noch das Feld βAC hinzugekommen. Die Systeme dieses Feldes bestehen alle aus der doppeltgesättigten

Lösung β und den beiden Kristallarten A und C . Sinkt schließlich die Temperatur unter die der drei binären eutektischen Temperaturen, bleibt aber noch oberhalb der des ternären Eutektikums, so gibt Fig. 235 die isothermen Gleichgewichte wieder. Das Flüssigkeitsfeld grenzt nicht mehr an die Dreiecksseiten, die drei Löslichkeitskurven sind von geringer Ausdehnung, weil sich die drei Felder der Dreiphasengleichgewichte stark vergrößert haben. Es sind bei dieser Temperatur sieben Zustandsfelder zu unterscheiden: das Flüssigkeitsfeld, drei Zweiphasen- und drei Dreiphasenfelder. Bei der eutektischen Temperatur schrumpft das Flüssigkeitsfeld, das mittlere, zu einem Punkte zusammen, und es bleiben die drei Dreiphasenfelder übrig, denen die flüssige Phase gemeinsam ist. Aus den isothermen Diagrammen können die Zustandsänderungen abgelesen werden, die beim Hinzufügen einer der Komponenten zu einem beliebigen heterogenen oder homogenen System zu erwarten sind.

b) Die Zustandsräume.

Im Raummodell (Fig. 231) sind acht Zustandsräume zu unterscheiden. Der Zustandsraum der flüssigen Mischungen liegt über den drei Flächen des Beginns der Kristallisation. Im Raum unter der eutektischen Ebene enthalten die kristallisierten Konglomerate keine Flüssigkeit. Die Struktur dieser Konglomerate ist im wesentlichen durch ihre Entstehungsgeschichte bestimmt. Ferner gibt es noch drei Zweiphasen- und drei Dreiphasenräume. Diese sind voneinander durch sechs Regelflächen getrennt, die dadurch entstehen, daß eine Parallele zur Dreiecksebene ap (Fig. 236), deren Enden die Raumkurve po und die Prismenkante aa' berühren, zu tieferen Temperaturen gleitet und dabei parallel zur Dreiecksebene bleibt. In dieser Weise entsteht die Regelfläche $apoa'$. In derselben Weise würde die in Fig. 236 nicht angedeutete Regelfläche $bpob'$ entstehen. Zwischen diesen beiden Regelflächen und dem Stück der Prismenebene $abb'a'$ liegt ein Dreiphasenraum. Solcher

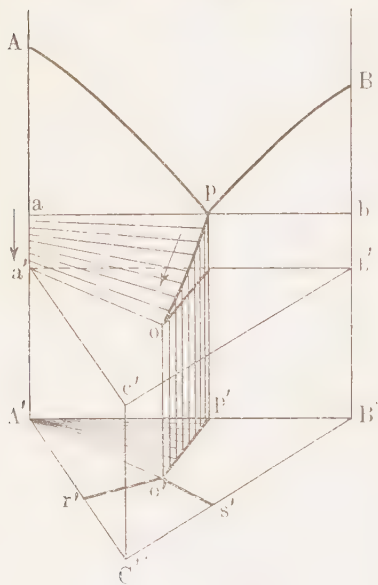


Fig. 236.

Räume gibt es noch zwei zwischen den Raumkurven ro oder so und den entsprechenden Stücken der Prismenebenen. Die Zweiphasenräume liegen unter den drei Flächen des Beginns der Kristallisation und werden nach unten hin durch je zwei der beschriebenen Regelflächen begrenzt. Sie sind also keilartige Gebilde, deren Schärfen oa' , ob' und oc' in der eutektischen Ebene liegen und die Konoden des eutektischen Punktes sind. Zu Unterrichtszwecken ist ein Drahtmodell des Raummodells nach Fig. 231 und 236 zu empfehlen.

Vergegenwärtigt man sich die Kristallisationsbahnen der Schmelzen, deren Zusammensetzungen durch Punkte auf den Geraden durch den eutektischen Punkt o' und die Dreiecksecken wiedergegeben werden, so sieht man aus Fig. 236, daß sie durch Ausscheidung einer Komponente direkt die eutektische Zusammensetzung annehmen. Auf den Abkühlungskurven dieser Schmelzen findet sich also nicht ein zweiter Knick, und daher auch nicht das Strukturelement, bestehend aus zwei Kristallitenarten, ähnlich einem binären Eutektikum, sondern nur primär gebildete Kristalle, umgeben vom ternären Eutektikum.

c) Die Bestimmung der Zusammensetzung der eutektischen Schmelze.

Diese Aufgabe, deren Lösung für das Aufsuchen besonders leicht schmelzbarer ternärer Legierungen oder Salzmischungen von Bedeutung ist, haben *R. Sahmen* und *A. v. Vegesack*¹⁾ gelöst.

α) In Fig. 237 sind die Linien $r'o'$, $s'o'$ und $p'o'$ die Projektionen der drei Raumkurven, in deren Punkten je zwei Kristallarten mit einer Schmelze im Gleichgewicht sind. Das Schnittdiagramm der Parallelen $c'd'$ zur Dreiecksseite $B'C'$ muß die Form der Fig. 238 haben. Die beiden Kurven des Beginns der Kristallisation: cm_2 und dm_2 müssen sich auf der Raumkurve des Gleichgewichtes der B - und C -Kristalle mit einer Schmelze, also bei der Konzentration m'_2 schneiden. Vom Punkte m'_2 aus werden zwei Kurven nach tieferen Temperaturen in Richtung auf c' und d' verlaufen. In den Punkten dieser Kurven beginnt die Ausscheidung der zweiten Kristallart, diese Temperatur liegt am höchsten für die Schmelze m_2 und nimmt nach rechts und links hin ab, weil, je B - oder C -reicher die Schmelze ist, bei um so tieferer Temperatur die Kristallisationsbahn die Raumkurve po trifft. Die Kurven sind nämlich die Schnittlinien der Ebene $cc'd'd$ mit zweien der Regelflächen, von denen in Fig. 236 eine angedeutet ist. Die beiden Kurven, auf denen die Ausscheidung der zweiten Kristallart beginnt, müssen bis zur Temperatur des ternären eutektischen Punktes sich fort-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 257, 1907

setzen; in den Punkten o_3 und o_4 haben sie diese Temperatur erreicht. Eine Schmelze von der Zusammensetzung n'_2 wird also nach Ausscheidung von B die eutektische Zusammensetzung annehmen und dasselbe gilt für die Schmelze n'_3 nach Ausscheidung von C . Schmelzen, die noch C -ärmer sind als n'_2 , gelangen nach Ausscheidung von B nicht auf die Raumkurve po , sondern auf die Raumkurve ro , und daher scheidet sich aus ihnen als zweite Kristallart nicht C , sondern A aus, wobei mit abnehmendem C -Gehalt die Temperatur der Ausscheidung von A von o_3 an (Fig. 238) zu steigen beginnt. Ganz Analoges gilt für die C -reicheren Schmelzen zwischen n'_3 und d' (Fig. 238). Die Zusammensetzungen der den Punkten o_3 und o_4 entsprechenden Schmelzen n'_2

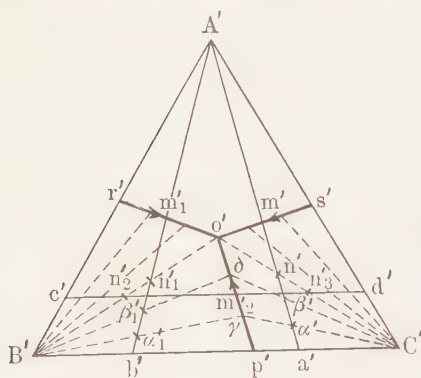


Fig. 237.

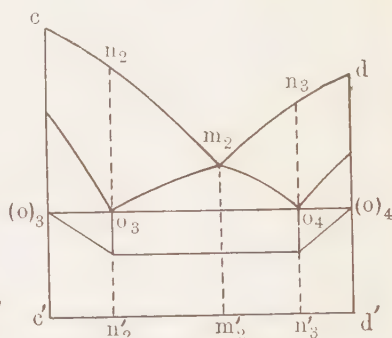


Fig. 238.

und n'_3 liegen auf Geraden, die aus den Dreiecksecken B' und C' durch die eutektische Konzentration o' gehen. Überträgt man die Punkte n'_2 und n'_3 aus dem Schnittdiagramm (Fig. 238) in das Dreieck (Fig. 237), und legt dann durch n'_2 und B' eine Gerade und durch n'_3 und C' eine zweite Gerade, so müssen sich beide in Punkt o' schneiden. Dieser Punkt gibt die Zusammensetzung des eutektischen Punktes an. Es kommt also auf eine möglichst genaue Ermittlung der Lage der Punkte n'_2 und n'_3 im Schnittdiagramm (Fig. 238) an.

Aus den Abkühlungskurven werden die Temperaturen der zweiten Knicke ermittelt und in das Schnittdiagramm eingetragen. Die Schnittpunkte dieser beiden Kurvenpaare o_3 und o_4 müssen mit der Horizontalen $(o)_3(o)_4$ bei der Temperatur des ternären eutektischen Punktes zusammenfallen. Trägt man ferner die Zeiten der Haltepunkte des ternären Eutektikums auf der Horizontalen $(o)_3(o)_4$ nach unten auf, so geht durch ihre Endpunkte eine Linie, die zwischen n'_2 und n'_3 der Horizontalen $(o)_3(o)_4$ parallel verläuft, die zwischen n'_2 und c' zum Punkte

(o)₃ und zwischen n'_3 und d' zum Punkte (o)₄ ansteigt. Aus diesen drei Bestimmungen der Punkte n'_2 und n'_3 kann das Mittel genommen werden.

Zwischen diesen beiden Punkten wird die Komponente A nur im ternären Eutektikum ausgeschieden. Da alle Schmelzen des Schnittes $c'd'$ gleiche Mengen A enthalten, so muß die Menge des Eutektikums aller Schmelzen zwischen n'_2 und n'_3 dieselbe sein.

β) Zur Auffindung der ternären eutektischen Konzentration können auch Schnittdiagramme durch die Dreiecksecken ausgearbeitet werden. Dann aber sind mindestens zwei Schnittdiagramme erforderlich, deren Schnitte auf verschiedenen Seiten des eutektischen Punktes o' liegen, wie in Fig. 237 die Schnitte $A'b'$ und $A'a'$, deren Diagramme durch Fig. 239 und 240 wiedergegeben werden.

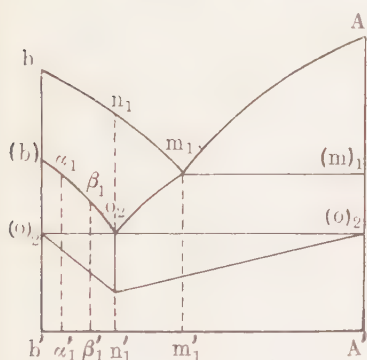


Fig. 239.

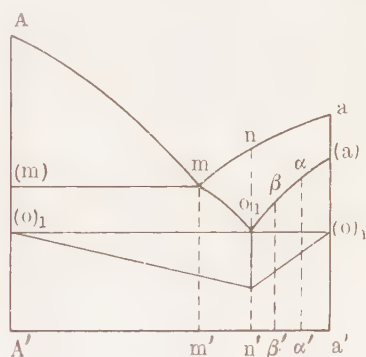


Fig. 240.

Alle Schmelzen von A bis m'_1 beginnen nach primärer Kristallisation von A bei derselben Temperatur B -Kristalle auszuscheiden, ihre Temperaturen der sekundären Kristallisation liegen also auf der Horizontalen $m_1(m)_1$ (Fig. 239). Aus den Schmelzen zwischen m'_1 und n'_1 scheidet sich zuerst B und dann A aus (Fig. 237). Die Temperatur dieser sekundären Kristallisation sinkt bis zu der eutektischen auf der Raumkurve m_1o_2 , im Schnittdiagramm (Fig. 239), deren Projektion auf die x -Ebene, die Kurve m'_1o' in Fig. 237 ist. Die Schmelzen zwischen n'_1 und b' (Fig. 237) scheiden zuerst B , dann C' aus, wobei die Temperatur der zweiten Ausscheidung mit abnehmendem A -Gehalt zunimmt (Fig. 237 und 239). Die Schmelze n'_1 , die nach Ausscheidung von B eutektisch kristallisiert, muß auf der Geraden liegen, die den Punkt o' mit B' (Fig. 237) verbindet. Aus dem zweiten Schnittdiagramm (Fig. 240) ermittelt sich dieser Punkt zu n' . Die durch ihn und die Ecke C' (Fig. 237) gehende Gerade geht ebenfalls durch o' . Dieser Punkt ist also der Schnittpunkt der Geraden durch B' und n'_1 , sowie durch C' und n' .

Zur Kontrolle der Lage der Punkte o_2 und o_1 (Fig. 239 und 240) sind noch die eutektischen Haltezeiten heranzuziehen. Ihre Zeitdauer hat den größten Wert bei den Zusammensetzungen n'_1 und n'_2 , die den Punkten o_2 und o_1 entsprechen.

- d) Die Bestimmung der Koordinaten der drei Raumkurven doppelt gesättigter Lösungen po , ro und so .

Nach Bestimmung der Lage des ternären eutektischen Punktes o' kann auch der Verlauf der Raumkurve der sekundären Kristallisation, op , oder der ihrer Projektion $o'p'$ (Fig. 237) aus den Schnittdiagrammen Fig. 239 und 240, oder ein Teil ihres Verlaufes aus dem Schnittdiagramm Fig. 238 ermittelt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Ebenen, welche das gleichseitige Dreieck in den Geraden $B'\gamma$ und $C'\gamma$ (Fig. 237) rechtwinklig schneiden, die Flächen der sekundären Kristallisation in zwei Geraden schneiden, die bei derselben Temperatur verlaufen (vgl. Fig. 236). Infolgedessen braucht man nur auf den Kurven der sekundären Kristallisation (b) o_2 und (a) o_1 (Fig. 239 und 240) je zwei Punkte gleicher Temperatur aufzusuchen, ihre Konzentrationen α'_1 und α'_2 ins Dreieck $A'B'C'$ (Fig. 237) einzutragen und durch B' und α'_1 , sowie durch C' und α'_2 je eine Gerade zu legen. Ihr Schnittpunkt γ' ist ein Punkt der Projektion $o'p'$ der Raumkurve op .

- e) Die Bestimmung der Flächen des Beginns der Kristallisation.

Den Schnittdiagrammen können auch die Temperaturen des Beginns der Kristallisation entnommen und auf der Dreiecksebene verzeichnet werden. Bei einer größeren Anzahl von Schnittdiagrammen können ihnen die Zusammensetzungen gleicher Temperaturen des Beginns der Kristallisation entnommen und auf die Dreiecksebene übertragen werden. Die Kurven durch diese Punkte, die Löslichkeitsisothermen, geben eine Vorstellung von der Krümmung der Flächen des Beginns der Kristallisation, die über ihnen liegen. Fig. 241 gibt für die Schmelzen von Sn, Bi und Pb mehrere solcher Isothermen wieder. Die Kurven CF , DF und EF sind die Projektionen der Raumkurve doppelt gesättigter Lösungen, in denen sich je zwei Flächen des Beginns der Kristallisation schneiden.

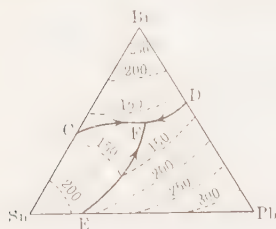


Fig. 241.

2. Allgemeines über Reaktionen in non- und univarianten Systemen.

a) Die Reaktionen in Vier- und Dreiphasensystemen.

Bei der Temperatur eines nonvarianten Gleichgewichtes, in dem der unveränderliche Druck größer als der Dampfdruck ist, sind vier Phasen miteinander im Gleichgewicht. Die Punkte der drei Kristallarten V_1 , V_2 und V_3 , sowie der an ihn dreifach gesättigten Lösung L können, wie wir sahen, entweder ein Dreieck bilden, in dem der Punkt L liegt, oder sie können ein Viereck bilden (Fig. 188 und 189).

Im ersten Falle spaltet sich die dreifach gesättigte Lösung bei Wärmeentziehung in drei Kristallarten. Im zweiten Fall wird der qualitative Reaktionsverlauf vom Mengenverhältnis der vier Phasen beeinflusst. Bei Wärmeentziehung verschwindet entweder die Lösung oder eine der drei Kristallarten.

Vor und nach dem Verlauf der Vierphasenreaktionen verlaufen bei Änderung der Temperatur noch Dreiphasenreaktionen, die eng mit der Vierphasenreaktion zusammenhängen. Diesem Zusammenhange soll im folgenden nachgegangen werden.

1. Wenn bei der eutektischen Temperatur t_e eine dreifach gesättigte Lösung sich in die drei Kristallarten V_1 , V_2 und V_3 (Komponenten oder Verbindungen) spaltet, so müssen sich in dem Punkte L des Dreiecks $V_1V_2V_3$ (Fig. 242) drei Kurven doppelt gesättigter Lösungen treffen¹⁾. Die Gleichgewichte, die diesen doppelt gesättigten Lösungen entsprechen, werden bei der Temperatur t_2 durch die Dreiphasendreiecke $L'V_1V_2$, $L''V_2V_3$ und $L'''V_1V_3$ beschrieben. Die Dreiecksseiten sind die Konoden. Mit sinkender Temperatur verschieben sich die Punkte V_1 , V_2 und V_3 auf Parallelen zur t -Achse, während die Punkte L' , L'' und L''' sich auf den Raumkurven $L'L$, $L''L$ und $L'''L$ verschieben. Während der Verschiebung ändern sich die Dreiecksseiten, aber die Ebenen der Dreiecke bleiben horizontal und parallel der Ebene des Konzentrationsdreiecks. Bei der Temperatur t des Vierphasengleichgewichtes erfüllen die drei Dreiphasendreiecke $L'V_1V_2$, $L'V_2V_3$ und

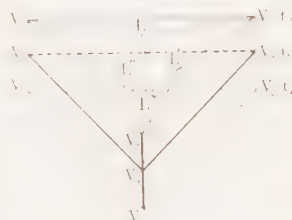


Fig. 242.

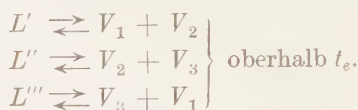
¹⁾ In Fig. 242 bis 245 sind die Flächen des Beginns der Kristallisation fortgelassen. Dargestellt sind nur die Konoden sekundärer Kristallisation, die Dreiecke bilden, welche parallel der Konzentrationsebene des gleichseitigen Dreiecks sich bei Änderung der Temperatur bewegen. Auch die Ebene des Konzentrationsdreiecks ist in diesen Figuren fortgelassen, da nur die Verhältnisse in der Nähe der Temperatur des Vierphasengleichgewichtes dargestellt werden sollten.

$L V_1 V_3$ die Ebene des Vierphasendreiecks $V_1 V_2 V_3$. Sinkt nach Ablauf der Spaltung von L in V_1 , V_2 und V_3 die Temperatur weiter, so wird das Gleichgewicht zwischen den drei Kristallarten durch ein horizontales Dreieck $V_1 V_2 V_3$ bei t_1 wiedergegeben. Wenn Änderungen in den Zusammensetzungen der drei Kristallarten nicht eintreten, so verschieben sich die Punkte V_1 , V_2 und V_3 auf Parallelen zur Temperaturachse. Die Reaktionen des Vierphasen- und der Dreiphasengleichgewichte sind folgende:

Vierphasengleichgewicht.



Dreiphasengleichgewichte.



2. Wenn die beiden Dreiphasendreiecke bei sinkender Temperatur sich zu einem Vierphasenviereck vereinigen, so gibt Fig. 243 die Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. In diesem



Fig. 243.

Falle verschwindet die Lösung L bei Abkühlung der Gemenge, deren Punkte in das Dreieck $L V_1 V_2$ fallen, unterhalb der Temperatur des Vierphasengleichgewichtes t_u nicht. Die Temperatur t_u ist daher keine eutektische wie im vorigen Falle, sondern eine Umwandlungstemperatur. Oberhalb derselben sind bei t_2 je drei Phasen L' , V_1 , V_3 und L'' , V_2 , V_3 miteinander im Gleichgewicht. Sinkt die Temperatur auf t_u , so vereinigen sich die beiden Dreiecke

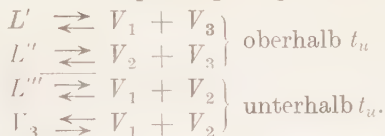
$L' V_1 V_3$ und $L'' V_2 V_3$ zum Viereck $L V_1 V_2 V_3$. Dabei bewegen sich die Zustandspunkte der Lösungen L' und L'' auf den Raumkurven $L' L$ und $L'' L$, während die der drei Kristallarten auf Parallelen zur t -Achse sich verschieben. Sinkt schließlich die Temperatur unter t_u , so verschwindet entweder die Lösung L oder die Kristallart V_3 . Die Lösung L verschwindet, wenn der Zustandspunkt des Systems in das Dreieck $V_1 V_2 V_3$ fällt, und die Kristallart V_3 verschwindet, wenn dieser Punkt in das Dreieck $L V_1 V_2$ fällt. Dadurch entsteht aus dem Viereck entweder das Dreieck $V_1 V_2 V_3$ oder das Dreieck $L V_1 V_2$, und mit sinkender Temperatur beschreibt entweder das eine oder das andere Dreieck die Reaktion. Unterhalb t_u kann also eine Lösung L''' nur noch mit den zwei Kristallarten V_1 und V_2 im Gleichgewicht sein. Die beiden Kurven doppelt gesättigter Lösungen $L' L$ und $L'' L$ schneiden sich bei t_u , und dieser Schnittpunkt ist der Ursprung der Kurve $L L'''$. Die

Reaktionen im Vierphasengleichgewicht und in den Dreiphasengleichgewichten sind folgende:

Vierphasengleichgewicht.



Dreiphasengleichgewichte.



Es ist ferner möglich, daß die Zusammensetzungen der drei Kristallarten V_1 , V_2 und V_3 auf einer Geraden liegen. Dann verläuft die Reaktion zwischen den drei Kristallarten, die an ihnen gesättigte Lösung beteiligt sich nicht an der Reaktion.

Bei Wärmeentziehung kann sich bei t_u V_3 in V_1 und V_2 spalten, oder V_3 entsteht aus V_1 und V_2 . In Fig. 244 ist der erste der beiden Fälle dargestellt. Dreht man diese Figur um 180° , so würde sie für den zweiten Fall gelten.

Auf der Fläche des Beginns der Kristallisation $LL''L'''$ wird sich über der Geraden V_2V_1 ein Maximalpunkt der Temperatur über V_3

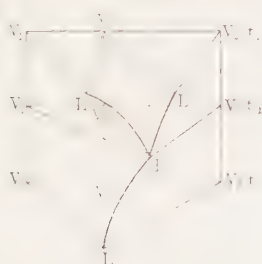


Fig. 244.



Fig. 245.

befinden, entsprechend einem Satz von *Gibbs*, daß die Gleichgewichtstemperatur ein Maximum oder ein Minimum über der Geraden hat, welche drei Phasenpunkte verbindet.

Wenn es sich um die Umwandlung einer Kristallart handelt, die von keiner Änderung der Zusammensetzung begleitet wird (polymorphe Umwandlung), so fallen bei der Umwandlungstemperatur die Zusammensetzungspunkte der beiden Formen V_α und V_β aufeinander (Fig. 245). Bei Wärmeentziehung verschwindet bei t_u die Form V_β durch Umwandlung in V_α . Auf der Raumkurve der doppelt gesättigten Lösungen tritt bei t_u ein Knick auf. In diesen Knickpunkt trifft noch eine dritte in der Figur fortgelassene Kurve, auf der sich die Löslichkeitsflächen der α - und der β -Form schneiden. Diese verläuft horizontal, da die Temperatur des Umwandlungspunktes unveränderlich ist.

b) Die Form der Kurven doppelt gesättigter Lösungen.

1. Die beiden Kristallarten enthalten die drei Komponenten. Es können also beide binär sein, oder eine ternär und die andere binär oder unär, oder schließlich beide ternär. Bei Wärmeentziehung spaltet die doppelt gesättigte Lösung r sich in die beiden Kristallarten V_1 und V_2 (Fig. 246); oder bei der Temperatur des Punktes r bildet sich bei Wärmeentziehung aus V_2 und r die Kristallart V_1 (Fig. 247). Die Löslichkeitsisothermen sind durch punktierte Kurven, welche die

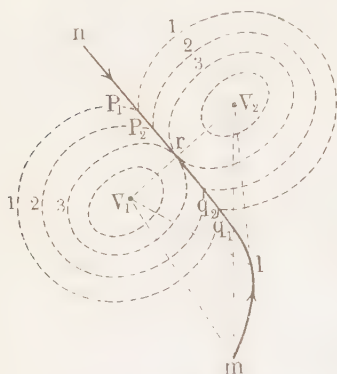


Fig. 246.

Punkte V_1 und V_2 umziehen, angedeutet, sie weisen in diesem Falle also auf ternäre Verbindungen. Durch die Schnittpunkte je zweier Isothermen gleicher Temperatur (gleicher Numerierung) geht die Kurve der doppelt gesättigten Lösungen.

Nach einem von *Gibbs* bewiesenen Satz muß eine Kurve doppelt gesättigter Lösungen über der Verbindungsgeraden der Zusammensetzungspunkte zweier Kristallarten ein Temperaturmaximum haben. Die Pfeile der beiden Kurven doppelt gesättigter

Lösungen $P_1P_2rq_2q_1$ weisen nach höheren Temperaturen. Aus der Lage der Isothermen ergibt sich unmittelbar das Zutreffen dieses Satzes.

Bei der Kristallisation spalten sich in Fig. 246 alle flüssigen Mischungen von V_1 und V_2 in die beiden Kristallarten V_1 und V_2 , ohne daß ein flüssiger Rest übrig bleibt. Das Schnitt diagramm zwischen V_1 und V_2 hat also das Aussehen eines binären Diagramms, dessen beide Komponenten keine Verbindungen oder Mischkristalle bilden. In diesem Diagramm ist r der binäre eutektische Punkt. Fügt man zum Eutektikum r die Komponenten in einem solchen Mischungsverhältnis zu, daß die Lösung doppelt gesättigt bleibt, so wird die Temperatur des Beginns der eutektischen Kristallisation erniedrigt werden. Die Temperatur des Gleichgewichtes einer an V_1 und V_2 gesättigten Lösung wird also eine maximale sein über dem Punkte r . Die Mischungen der Geraden, die durch V_2V_1 und r (Fig. 247) geht, verhalten sich anders. Hier bildet sich bei Wärmeentziehung aus r und V_2 die Kristallart V_1 , oder bei Wärmezufuhr spaltet sich V_1 in r und V_2 . Das Schnitt diagramm der über r hinaus verlängerten Geraden V_2r wird also dem binären Diagramm S. 136 (Fig. 103) entsprechen. Auch

hier wird die Temperatur des Gleichgewichtes zwischen r , V_1 und V_2 durch Zusätze, die den Punkt r der Lösung nach P_2 oder q_2 hinbringen, erniedrigt, also liegt auch in diesem Falle auf der Kurve der doppelt gesättigten Lösungen ein Temperaturmaximum über r .

Mischt man bei der Temperatur der Punkte P_2 und q_2 (Fig. 246), die diesen Punkten entsprechenden doppelt gesättigten Lösungen P_2 und q_2 , so müssen sich aus ihnen V_1 und V_2 ausscheiden. Wenn P_2 und q_2 in dem Mengenverhältnis genommen werden, daß ihre Mischung r ergibt, so kristallisiert die Mischung vollständig. Mischt man dagegen bei der Temperatur der Punkte P_2 und q_2 (Fig. 247) die doppelt gesättigten Lösungen P_2 und q_2 , so entsteht immer nur neben V_1 eine an ihr gesättigte Lösung.

Auch bei Temperaturänderungen ist das Verhalten der doppelt gesättigten Lösungen mit ihren beiden Bodenkörpern in Fig. 246 und Fig. 247 verschieden. Steigert man die Temperatur der Lösung q_2 (Fig. 246), so bewegt sich der Punkt q_2 auf einer Kurve innerhalb des Dreiecks $V_1V_2q_2$, es müssen sich also V_1 und V_2 auflösen. In Fig. 247 bewegt sich aber q_1 auf einer Kurve außerhalb des Dreiecks $V_1V_2q_1$, daher löst sich bei Temperatursteigerung V_1 unter Ausscheidung von V_2 . Solange die Kurve der doppelt gesättigten Lösungen so verläuft, daß ihre Projektion die des Konodendreiecks schneidet, werden sich bei Temperaturerhöhung beide Kristallarten in ihr auflösen, ist diese Bedingung nicht erfüllt, so wird die eine Kristallart sich auflösen, die andere sich ausscheiden.

Bei Temperaturen in der Nähe des Temperaturmaximums der Kurve der doppelt gesättigten Lösungen wird durch die Fig. 246 und 247 die Lage ihrer Projektionen auf die Dreiecksebene dargestellt. Bei tieferen Temperaturen kann sich aber der Verlauf dieser Raumkurve so ändern, daß sich auch die Reaktionen der doppelt gesättigten Lösungen mit ihren beiden Bodenkörpern ändern. In Fig. 246 kann man von V_1 eine Tangente an die Projektion der Kurve der doppelt gesättigten Lösungen legen, die im Punkte l diese berührt. Daher geht das Kurvenstück ml nicht mehr durch die Dreiecke, welche die Konoden der Kurvenpunkte mit den Endpunkten der Geraden V_1V_2 bilden, sondern nur durch die Ecken derselben wie beim Dreieck mV_1V_2 . Dementsprechend ändert sich auch die Reaktion, bei Temperatur-

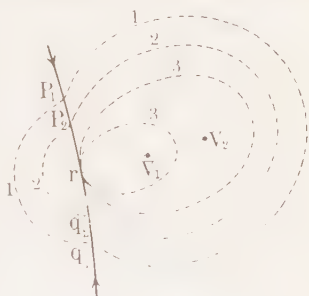


Fig. 247.

erhöhung lösen sich nicht mehr die beiden Bodenkörper auf, sondern V_2 löst sich unter Ausscheidung von V_1 ¹⁾.

2. Die beiden Kristallarten enthalten nur zwei Komponenten, es sind z. B. zwei binäre Verbindungen, die auf derselben Seite des Dreiecks liegen. Die beiden Verbindungen können kongruent schmelzen (Fig. 22a), oder eine, V_1 , schmilzt inkongruent unter Spaltung in die Schmelze r und die Verbindung V_2 (Fig. 248a). Die isothermen Löslich-

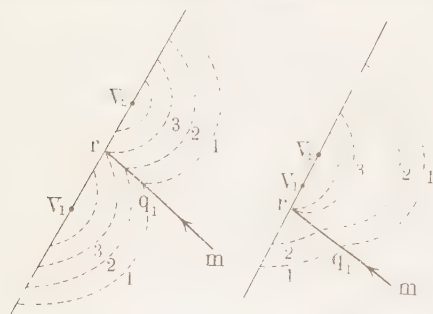


Fig. 248 a.

Fig. 248 b.

keitskurven sind durch gestrichelte Kurven angedeutet. Die Pfeile der Kurven doppelt gesättigter Lösungen weisen nach höheren Temperaturen. Die Temperaturen der Kurven doppelt gesättigter Lösungen wachsen mit Annäherung an die Dreiecksseite, aber in diesem Falle entspricht die Gleichgewichtstemperatur des binären Eutektikums (Fig. 248a) nicht

einem Maximalpunkt, da die Tangente an die Kurve der doppelt gesättigten Lösungen im Punkte r nicht parallel zur Dreiecksebene verläuft, sondern gegen sie geneigt ist. Dasselbe gilt auch im Falle der Fig. 248 b. In beiden Fällen wird zur binären Gleichgewichtslösung ein fremder Stoff gefügt, und daher eine Gefrierpunktserniedrigung der mit zwei Kristallarten gesättigten Lösungen erzielt.

c) Die Lage der Löslichkeitsisothermen zweier Kristallarten in ihrem Schnittpunkte und der Einfluß einer bestimmten Zusammensetzungsänderung auf den Sättigungszustand²⁾.

Wenn sich zwei Löslichkeitsisothermen schneiden, so ist die Lösung, die durch diesen Schnittpunkt dargestellt wird, mit den beiden Kristallarten im Gleichgewicht, zu denen die beiden Löslichkeitskurven gehören. Es entsteht also bei der betreffenden Temperatur ein Dreiphasengleichgewicht. Untersucht man die Lage der beiden Löslichkeitsisothermen in ihrem Schnittpunkte zu den beiden Konoden, die den Punkt p der Lösung mit den beiden Kristallarten V_1 und V_2 verbinden, so sieht man, daß drei Fälle möglich sind (Fig. 249, 250 und 251). Die beiden Isothermen ap und bp fallen entweder in den Winkel

¹⁾ Schreinemakers, Die ternären Gleichgewichte I, S. 80—85.

²⁾ Derselbe, ebenda, S. 72 u. 73, 1911.

zwischen die Verlängerung der beiden Konoden Sp und Rp (Fig. 249), oder sie liegen außerhalb dieses Winkels (Fig. 250), und schließlich könnte die eine Löslichkeitskurve ap in diesem Winkel und die andere, bp , außerhalb desselben verlaufen.

Es kann jedoch bewiesen werden, daß die Lage der beiden Löslichkeitskurven der Fig. 251 nicht möglich ist¹⁾.

Mit der Lage der beiden isothermen Löslichkeitskurven (Fig. 249 und 250) hängt noch ein bestimmtes Verhalten der gesättigten Lösungen zusammen.

Entzieht man der an V_2 gesättigten Lösung l (Fig. 249) V_2 , so gelangt die Lösung in den Punkt n . Damit die Lösung gesättigt bleibt, muß man ihr auch V_1 entziehen. Bei Zusatz von V_1 muß der Lösung l

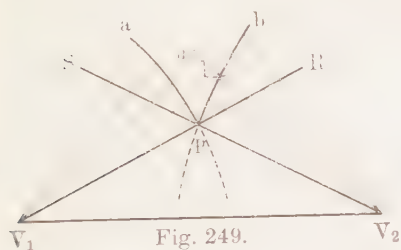


Fig. 249.

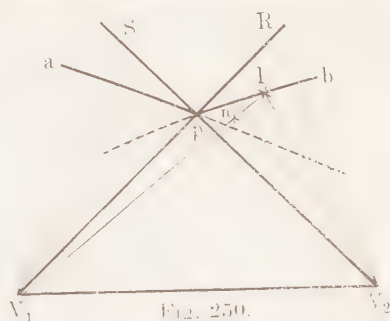


Fig. 250.

auch V_2 zugesetzt werden, um sie gesättigt zu erhalten. Dasselbe gilt auch für Zusatz oder Entziehung von V_2 zu der an V_1 gesättigten Lösung.

Wenn also die beiden Löslichkeitskurven im Winkel der beiden verlängerten Konoden liegen, so wirkt eine Änderung des Gehaltes der Lösung an den Stoffen der einen Kristallart in gleicher Richtung auf den Gehalt der Lösung an der anderen Kristallart, an der die Lösung gesättigt ist.

Fügt man bei der Lage der beiden Löslichkeitskurven (Fig. 250) zu der an V_2 gesättigten Lösung l V_1 hinzu, so gelangt die Lösung in den Punkt n , sie ist also übersättigt, und man muß ihr V_2 entziehen, damit sie wieder gesättigt wird. Bei Entziehung von V_1 wird die Lösung l ungesättigt an V_2 , und man muß ihr V_2 zufügen, um sie gesättigt zu erhalten.

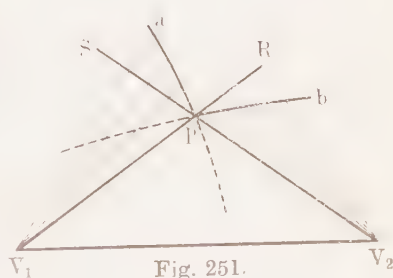


Fig. 251.

¹⁾ Schreinemakers, Die ternären Gleichgewichte I, S. 260 ff.

Wenn also die beiden Löslichkeitskurven nicht in dem Winkel zwischen den beiden verlängerten Konoden liegen, so wirkt eine Änderung im Gehalt der Lösung an den Stoffen der einen Kristallart in umgekehrter Richtung auf den Gehalt an Stoffen der Kristallart, an der die Lösung gesättigt ist.

3. Binäre Verbindungen.

a) Von den drei Komponenten, die im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, bilden zwei, A und B , die binäre Verbindung D ; Mischkristallbildung soll ausgeschlossen sein.

Es sind hier drei Fälle voneinander zu unterscheiden: 1. die binäre Verbindung D schmilzt in binären und ternären Mischungen ohne Zersetzung, d. h. ohne Abscheidung der Kristalle von A oder B ; 2. es

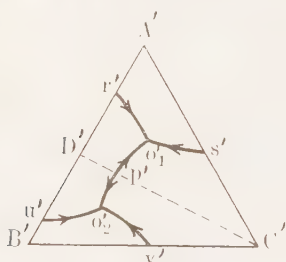


Fig. 252.

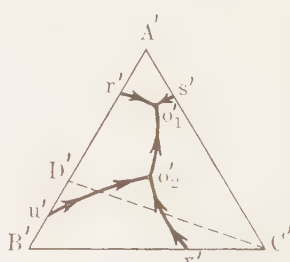


Fig. 253.

tritt dieser Zerfall sowohl in binären als auch in ternären Mischungen beim Schmelzen von D ein, und 3. tritt der Zerfall nicht in binären, wohl aber in ternären Mischungen in einem gewissen Konzentrationsgebiet ein.

Da in allen diesen Fällen vier Kristallarten, A , B , C und D , aus den ternären Mischungen kristallisieren, so werden über der Ebene des gleichseitigen Dreiecks $A'B'C'$ vier Flächen des Beginns der Kristallisation liegen, die sich in fünf Raumkurven des Gleichgewichts je zweier Kristallarten mit einer Reihe von ternären Schmelzen schneiden. In den Fig. 252, 253 und 254 sind die Projektionen dieser Raumkurven auf die Dreiecksebene $A'B'C'$ für die drei Fälle durch die stark ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Die Pfeile der Kurven geben die Richtung an, in der die Temperatur der entsprechenden Raumkurve sinkt.

Die Mischungen, deren Zusammensetzungen auf der durch D' und C' gehenden Geraden liegen, können durch Mischen von D und C hergestellt werden. Verläuft nun $D'C'$ innerhalb der Felder der primären Kristallisation von D und C , $u'o_2o_1r'$ und $v'o_2o_1s'C'$ (erster

Fall, Fig. 252), so werden alle flüssigen Mischungen der Geraden $D'C'$ bei der Kristallisation schließlich Konglomerate von D - und C -Kristalliten bilden. Die Kristallisation wird in diesem Schnitte wie in einem Zweistoffsystem zweier in reinem Zustande kristallisierender Stoffe verlaufen.

Wenn aber $C'D'$ das Feld primärer Kristallisation von D nicht durchschneidet (dritter Fall, Fig. 254) oder außer diesem noch das der Kristallart B (zweiter Fall, Fig. 253), dann werden zu Beginn der Kristallisation mindestens aus einem Teile der Schmelzen der Geraden $C'D'$ sich B -Kristalle bilden, die sich erst später mit der Schmelze oder mit ihr und einer anderen Kristallart zur Verbindung D umsetzen. Es wird also in den Gebieten, in denen $C'D'$ das B -Feld durchschneidet, D nicht ohne Abscheidung von B -Kristallen schmelzen können.

Wenn die binäre Verbindung D zu einer homogenen Schmelze ihrer Zusammensetzung schmilzt (erster Fall, Fig. 252), so wird sie bei derselben Temperatur mit einer Reihe ternärer Schmelzen im Gleichgewicht sein können. Die Löslichkeitsisothermen von D gleichen Halbkreisen, deren Mittelpunkt D' ist. Die Fläche des Beginns der Kristallisation wird also die Gestalt einer Kuppe haben. Der Gipfel dieser Kuppe liegt über dem Punkte D' . Die Tangentialebene an den Gipfel ist gegen die Dreiecksebene geneigt; ihre Schnittlinie mit der Ebene des Zweistoffsystems liegt aber parallel zur Dreiecksseite. Die Fläche der primären Kristallisation von D schneidet die der primären Kristallisation von C in einer Raumkurve, deren Projektion $o_1' p' o_2'$ ist. Diese Raumkurve muß über dem Punkte p ein Maximum haben. Durch die Gerade $D'C'$ wird das Dreieck $A'B'C'$ in zwei Teile zerlegt. In jedem dieser Teildreiecke liegt ein ternärer eutektischer Punkt, o_1' und o_2' , und die Kristallisation verläuft in jedem von diesen beiden Teildreiecken ganz analog dem Falle, wenn aus den ternären Schmelzen die drei reinen Komponenten kristallisieren.

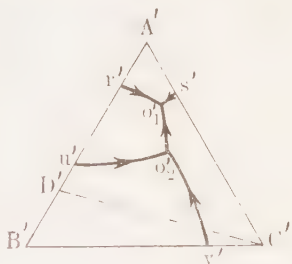


Fig. 254.

Wenn, wie in Fig. 254, $D'C'$ das Feld der primären Kristallisation von D nicht schneidet, so werden, sobald die Schmelze infolge primärer Ausscheidung von B eine Konzentration der Kurve $u'o_2'$ erlangt hat, die primär gebildeten B -Kristalle mit ihren Schmelzen die Verbindung D bilden. Bei sinkender Temperatur schreitet diese Reaktion fort, bis die Schmelze die Zusammensetzung o_2' angenommen hat. Wenn die Gesamtzusammensetzung oberhalb der Geraden $D'C'$ liegt, wandelt sich der Rest von B mit o_2' in die beiden Kristallarten D

und C um. Die Temperatur dieser Reaktion ist aber keine Minimaltemperatur. Nachdem B verschwunden ist, sinkt die Temperatur weiter bis zu der des Punktes o'_1 , indem gleichzeitig D und C kristallisieren. Schließlich kristallisiert der Rest der Schmelze o'_1 bei der Temperatur von o_1 , indem zu den Kristallen D und C noch die Kristalle A hinzukommen.

Wenn schließlich, wie in Fig. 253, $D'C'$ sowohl das Feld der primären Kristallisation von D als auch das von B schneidet, so wird in einem gewissen Konzentrationsgebiet die Verbindung D ohne Zersetzung, in einem anderen aber unter Reaktion mit C -Kristallen und Abscheidung von B -Kristallen schmelzen. Andererseits bilden sich bei Abkühlung aus einer Reihe von Schmelzen auf der Raumkurve über $u'o'_2$ die Verbindung D - und B -Kristalle, und aus der Schmelze o'_2 und B -Kristallen entstehen wieder D - und C -Kristalle. Das Ende der Kristallisation aller ternären Gemische des Dreiecks $D'C'A'$ findet wieder im Punkte o_1 statt.

b) Von den drei Komponenten, die im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, bilden A und B die Verbindung D , A und C die Verbindung E . Das Auftreten von Mischkristallen soll ausgeschlossen sein¹⁾.

Wenn unter diesen Bedingungen drei eutektische Punkte in den ternären Mischungen auftreten, in denen die eutektische Schmelze bei ihrer Kristallisation in je drei Kristallarten zerfällt, so kann man das Raumiagramm des ternären Systems ABC durch zwei Schnittebenen senkrecht zur Ebene des gleichseitigen Dreiecks $A'B'C'$ in drei Prismen teilen, von denen jedes ein einfaches ternäres System mit je drei Kristallarten vorstellt. Das Dreieck $A'D'E'$ (Fig. 255), in das der eutektische Punkt o'_1 fällt, ist von vornherein durch die Zusammensetzung der binären Verbindungen bestimmt. Betreffs der beiden anderen Dreiecke liegen aber noch zwei Möglichkeiten vor. Die beiden eutektischen Punkte o'_2 und o'_3 können auf verschiedenen Seiten der Trapezdiagonale $B'E'$ oder der Diagonale $D'C'$ liegen. Im ersten Falle kristallisieren in o'_2 D , B und E und in o'_3 B , E und C . Im zweiten Falle kristallisieren in o'_1 D , B und C und in o'_3 D , E und C . Im ersten Falle ist $o'_1o'_3$ die Projektion der Gleichgewichtskurve von B und E und im zweiten Falle die von D und C mit einer Reihe von Schmelzen. Im ersten Falle hat der Schnitt $B'E'$ (Fig. 256) die Eigenschaften eines einfachen binären Systems, während sich der Schnitt $D'C'$ (Fig. 257) aus zwei Schnittdiagrammen einfacher ternärer Systeme

¹⁾ v. Vegesack, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 367, 1907.

zusammensetzt. Im zweiten Falle hat der Schnitt $D'C'$ die Eigenschaften eines einfachen binären Systems, und der Schnitt $B'E'$ setzt sich aus zwei Schnittdiagrammen einfacher ternärer Systeme zusammen.

Denkt man sich in Fig. 255 den Punkt o'_3 so weit verschoben, daß er in das Dreieck $D'E'B'$ fällt, wobei die Kurven $v'o'_3$, $w'o'_3$ und $o'_2o'_3$ der Bewegung von o'_3 folgen sollen, so würde die Raumkurve über $o'_2o'_3$, die über dem Schnittpunkte von $o'_2o'_3$ mit $B'E'$ ein Maximum

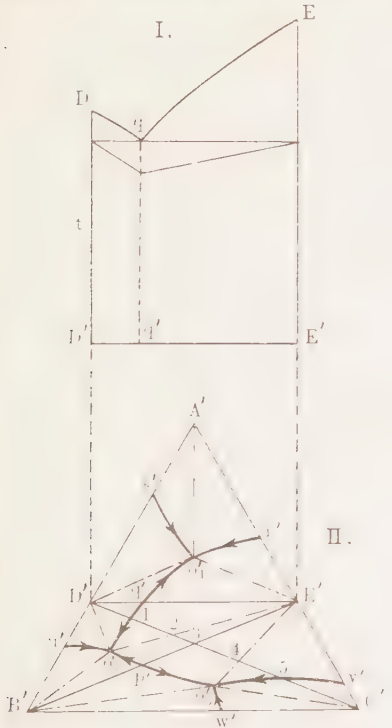


Fig. 255.

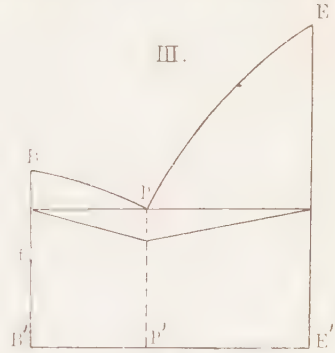


Fig. 256.

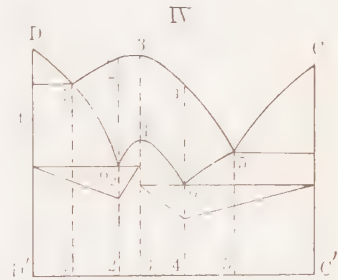


Fig. 257.

besitzt, dieses verlieren. Auf ihr könnte die Temperatur beständig vom Punkte o'_3 bis zum Punkte o'_2 sinken. Dann würde die Schmelze o'_1 sich aber auch nicht mehr in B , E und C spalten können, sondern aus E und B würde im Punkte o'_3 bei Wärmezufuhr die Schmelze o'_1 und C entstehen. Die Verbindung E würde also in einem Teile des ternären Systems unter Zersetzung schmelzen.

4. Ternäre Verbindungen.

Während ternäre Verbindungen von Metallen sehr selten sind, sind sie in der Salz- und Silikatchemie häufig. Wenn binäre Ver-

bindungen der drei Komponenten sich nicht bilden, so bilden sich auch keine ternären Verbindungen. Daher ist das einfachste Beispiel, in dem neben den drei Komponenten nur eine oder mehrere ternäre Verbindungen auftreten, nicht bekannt.

Bei einer ternären Verbindung liegt die Möglichkeit vor, daß ihre Löslichkeitsisotherme eine in sich geschlossene Kurve ist (S. 238). Diese Möglichkeit wird beschränkt durch die Löslichkeitskurven anderer Kristallarten, welche die der ternären Verbindungen schneiden.

Wie die binären Verbindungen inkongruent schmelzen können, so kann diese Art des Schmelzens auch bei den ternären Verbindungen vorkommen.

a) Die isothermen Löslichkeitskurven.

Wasser, Fe_2Cl_6 und HCl bilden eine Reihe binärer und ternärer Verbindungen¹⁾. Greifen wir zwei dieser Verbindungen heraus, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} = D$ mit dem kongruenten Schmelzpunkt 37° und $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O} = V_1$ mit dem kongruenten Schmelzpunkt -3° . In Fig. 258 ist die Löslichkeitskurve der binären Verbindung D durch

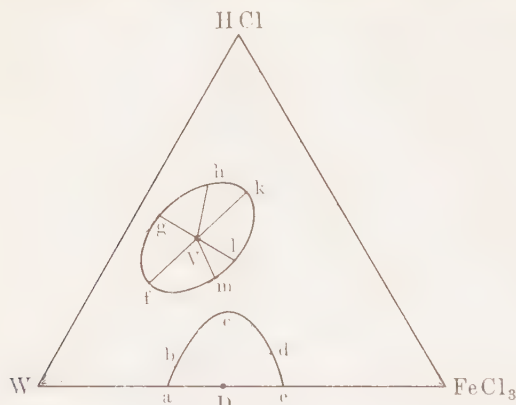


Fig. 258.

die Kurve acd und die der ternären V durch die in sich geschlossene Kurve $fmkg$ bei konstanter Temperatur schematisch angedeutet.

Der HCl -Gehalt der an D gesättigten Lösung nimmt von a an zuerst zu bis c und dann ab.

Fügt man Wasser zur Lösung e , so scheidet sich aus ihr D aus. Gelangt durch den Wasserzusatz die Gesamt-

zusammensetzung in den Punkt D , dann hat sich die ganze Lösung in das Hydrat D umgewandelt, das sich bei weiterem Zusatz unter Bildung der gesättigten Lösung a wieder löst. Beim Wasserzusatz zur gesättigten Lösung d scheidet sich ebenfalls D aus; seine Menge nimmt zuerst zu und dann ab, aber eine vollständige Umwandlung der ganzen Lösung in D findet nicht mehr statt, wie bei Anwendung der Hebelbeziehung auf die betreffenden Konoden zu erkennen ist.

¹⁾ H. W. Bakhuys Roozeboom und F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 588, 1894.

Auf der in sich geschlossenen Löslichkeitskurve von V geht der Gehalt der gesättigten Lösung an jeder Komponente einmal durch ein Maximum und einmal durch ein Minimum. Diese Punkte findet man durch Anlegen von Tangenten an die Löslichkeitskurve parallel der Dreiecksseite, die der betreffenden Tangente gegenüber liegt. Die gefundenen Berührungspunkte geben die gesuchten Maximal- und Minimalgehalte.

Bei Wasserzusatz verhalten sich die Lösungen der Kurvenstücke gfm und gkm verschieden, die zwischen den beiden Tangenten aus W an die Löslichkeitskurve liegen. Beim geringsten Wasserzusatz zu einer Lösung des Kurvenstückes gfm wird die gesättigte Lösung ungesättigt, dagegen scheidet sich bei diesem Zusatz zu einer Lösung des Kurvenstückes gkm zuerst die ternäre Verbindung aus. Ihre Menge nimmt bei weiterem Zusatz zuerst zu, dann ab. Nur die Lösung k kann durch Wasserzusatz vollständig in die ternäre Verbindung V umgewandelt werden.

b) Die Form der Löslichkeitskurven einer ternären Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Projektion der Löslichkeitskurve bei einer höheren Temperatur auf die Dreiecksebene wird von der einer tieferen Temperatur umschlossen, wenn die Lösungswärme positiv ist, also wenn bei der Auflösung der binären oder ternären Verbindung in einer sehr großen Menge Lösung eine Temperaturerniedrigung eintritt. Im anderen Falle ist die Lage der Kurven die umgekehrte. Wenn die Lösungswärme bei einer gewissen Konzentration der gesättigten Lösung ihr Vorzeichen wechselt, so tritt hierbei ein Durchschneiden der beiden Kurven ein, und da das Durchschneiden zweimal eintreten muß, so muß auch die Lösungswärme zweimal ihr Vorzeichen wechseln. Die Lösungswärme dieser Verbindungen ist aber bisher immer positiv, weil die positive Schmelzwärme die eventuell negative Mischungswärme der flüssigen Verbindung mit ihrer gesättigten Lösung überwiegt. Daher kommt hier nur ein Umschließen der Isotherme tieferer Temperatur in Betracht, während bei der Löslichkeit zweier Flüssigkeits-schichten ternärer Zusammensetzung alle drei möglichen Fälle zu berücksichtigen sind (S. 234).

c) Hydratische Doppelsalze.

Die drei Komponenten sind Wasser und zwei anhydri-sche Salze S_1 und S_2 . S_1 und S_2 bilden je ein Hydrat H_1 und H_2 und außerdem das hydratische Doppelsalz D .

Das hydratische Doppelsalz kann sich aus den beiden Hydraten H_1 und H_2 bilden unter Wasseraufnahme, unter Wasserabspaltung oder indem der molare Wassergehalt sich nicht ändert. Wenn letzteres der Fall ist, so liegt der Punkt des Doppelsalzes, wenn die Konzentrationen in Molenbrüchen dargestellt werden, auf der Verbindungsgeraden von H_1 und H_2 . Wenn Wasseraufnahme bei der Bildung des Doppelsalzes eintritt, liegt er innerhalb des Dreiecks WH_1H_2 , und wenn die Bildung des Doppelsalzes D unter Wasserabspaltung vor sich geht, außerhalb des Dreiecks WH_1H_2 .

Fig. 259 stellt den Fall der Doppelsalzbildung unter Wasserabspaltung dar. In diesem Falle existieren neun Felder: drei mit je drei Kristallarten: H_1S_1D , S_1S_2D und S_2H_2D ; zwei mit je zwei Kristallarten und je einer doppelt gesättigten Lösung: H_1Dp_1 und H_2Dp_2 ; drei mit je einer Kristallart und einer gesättigten Lösung: $H_1h_1p_1$, Dp_1p_2 und $H_2h_2p_2$, schließlich das Feld der ungesättigten Lösungen $Wh_1p_1p_2h_2$.

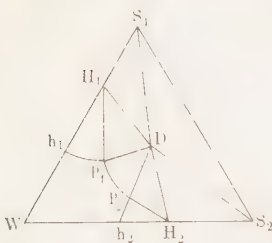


Fig. 259.

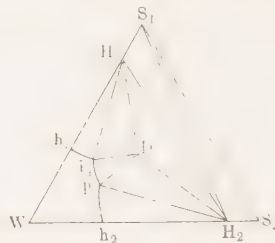


Fig. 260.

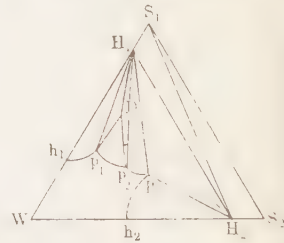


Fig. 261.

Fig. 260 bezieht sich auf den Fall, daß das Doppelsalz D sich unter Wasseraufnahme bildet. Die Zahl der Felder ist hier die gleiche wie zuvor. Hier können jedoch die beiden Hydrate H_1 und H_2 auf den Feldern $H_1H_2S_1$ und H_1H_2D nebeneinander bestehen, was im vorigen Falle (Fig. 259) nicht möglich ist.

Wenn das Doppelsalz D und das Hydrat H_2 nebeneinander nicht bestehen können, weil das Doppelsalz dem Hydrat Wasser entzieht, dann wird die Löslichkeitskurve von D die von H_1 unterbrechen. In Fig. 261 zerfällt die Löslichkeitskurve in zwei Teile h_1p_1 und p_2p_3 , zwischen denen die Löslichkeitskurve p_1p_2 des Doppelsalzes liegt. Mengt man das Doppelsalz D mit dem Hydrat H_2 , so können je nach ihrem Mengenverhältnis drei verschiedene Gleichgewichtssysteme entstehen. Bei überschüssigem H_2 entsteht ein Gemenge von H_2 , H_1 und p_3 . Fällt der das Gemenge darstellende Punkt in das Zustandsfeld $H_1p_1p_2$, so spaltet es sich in H_1 , und eine gesättigte Lösung der Kurve p_2p_3 . Bei einem großen Überschuß von D wird aus dem Gemenge ein solches von D , H_1 und der an beiden gesättigten Lösung p_2 .

Auf der Grenze H_1D der beiden Felder p_1DH_1 und p_2DH_1 besteht das System aus zwei Kristallarten. Innerhalb dieser beiden Felder befindet sich aber bei viel geringeren Wassergehalten zwischen den beiden Kristallarten D und H_1 noch entweder die an beiden gesättigte Lösung p_2 oder p_1 .

Aus den Diagrammen Fig. 259 bis 261 kann natürlich auch abgelesen werden, welche Salze sich beim Eindampfen einer beliebigen ungesättigten Lösung ausscheiden. Es gibt noch außerordentlich viele Möglichkeiten hinsichtlich der Form und Lage der Zustandsfelder, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann.

d) Wasser—Eisenchlorid—Chlorwasserstoff.

Dieses System war das erste ternäre System, in dem ternäre Verbindungen auftreten, das von *Roozeboom* und *Schreinemakers*¹⁾ auf Grund isothermer Löslichkeitsbestimmungen eingehend untersucht wurde, nachdem zuvor die Löslichkeitskurven der binären Systeme festgelegt waren²⁾.

HCl und H_2O sowie $FeCl_3$ und H_2O bilden folgende Hydrate mit folgenden kongruenten Schmelzpunkten. Die Temperaturen der Gleichgewichte sind zwischen die Bezeichnungen der betreffenden beiden Kristallarten geschrieben.

H_2O 0°, W — 86	$HCl \cdot 3 H_2O$ — 24,9, H_3 — 35	$HCl \cdot 2 H_2O$ — 17,7, H_2 — 20	$HCl \cdot H_2O$ H_1
H_2O 0°, W — 55	$Fe_2Cl_6 \cdot 12 H_2O$ 37, Fe_{12} 27,4	$Fe_2Cl_6 \cdot 7 H_2O$ 32,5, Fe_7 30	$Fe_2Cl_6 \cdot 5 H_2O$ 56, Fe_5 55
	$Fe_2Cl_6 \cdot 4 H_2O$ 73,5 Fe_4	60 Fe_0 .	

Außerdem sind noch drei ternäre Verbindungen zu verzeichnen:

$Fe_2Cl_6 \cdot 2 HCl \cdot 12 H_2O$ — 6, D_{12}	$Fe_2Cl_6 \cdot 2 HCl \cdot 8 H_2O$ — 3, D_8
$Fe_2Cl_6 \cdot 2 HCl \cdot 4 H_2O$ 45,7, D_4	

In Fig. 262 sind die Konzentrationen in Molenbrüchen ausgedrückt. Da die ternären Verbindungen gleiche Anzahlen von Mol $FeCl_3$ und HCl enthalten, liegen ihre Punkte auf der den Winkel des Dreiecks bei W halbierenden Geraden.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 588, 1894.

²⁾ *Roozeboom*, ebenda **10**, 145, 1892.

Die mit Kreisen umgebenen Buchstaben geben an, welche Kristallart die Lösungen des betreffenden Feldes sättigt.

Die experimentell festgelegten Kurven, auf denen die beiden Kristallarten, deren Felder die Kurve trennt, mit einer Lösung des Kurvenpunktes im Gleichgewicht sind, sind vollständig ausgezogen, die anderen punktiert.

Die Pfeile der Kurven weisen nach steigenden Temperaturen hin. Man kann also in der Fig. 262 erkennen, welche Dreiphasenkurven eine Maximaltemperatur haben und welchen diese fehlt. Die Temperaturen, bei denen ternäre Lösungen mit je drei Kristallarten im Gleich-

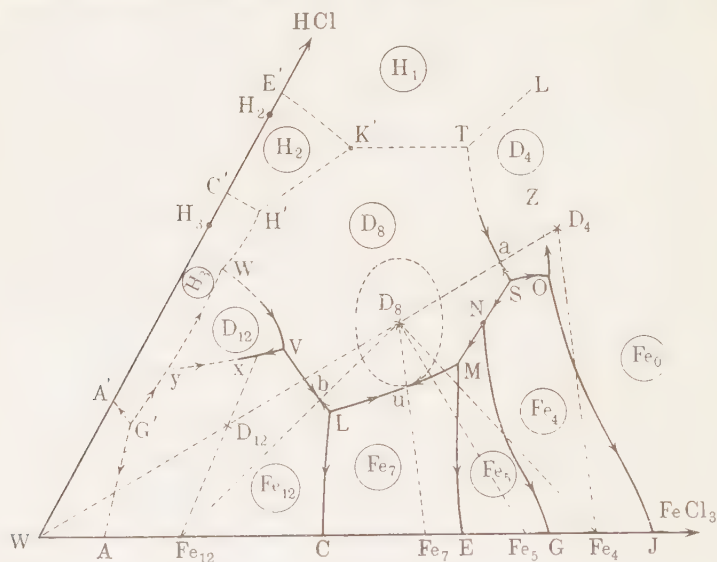


Fig. 262.

gewicht sind, sind folgende: O 29⁰, S — 27.5⁰, N — 16⁰, M — 7.3⁰, L — 7.5⁰, V₆ — 13⁰. Dreiphasenkurven mit einer maximalen Temperatur sind die Kurven: *VbL*, *LuM*, *TaS* und *yxV*. Die maximale Temperatur dieser Kurven muß über dem Schnittpunkt der Projektion dieser Kurven mit der Verbindungsgeraden durch die Punkte der beiden Kristallarten liegen. In der Tat liegen die gefundenen Maximaltemperaturen über den Schnittpunkten dieser Projektion mit den gestrichelten Verbindungsgeraden der betreffenden beiden Kristallarten. Aber während die Punkte *b*, *u* und *a* auf der Verbindungsgeraden zwischen den Punkten der beiden Kristallarten liegen, liegt der Punkt *x* nicht zwischen den Punkten *Fe*₁₂ und *D*₁₂, sondern auf der Verlängerung ihrer Verbindungsgeraden. Der Punkt *D*₈ ist umkreist von in sich

geschlossenen Löslichkeitsisothermen, während das für D_{12} und D_4 nicht zutrifft. Dementsprechend liegt über dem Punkte D_8 die Maximaltemperatur der Löslichkeitsfläche von D_8 , während über D_{12} das zu erwartende Maximum durch die Löslichkeitsfläche von F_{12} verdeckt ist.

Die Reaktionen, die sich bei den Temperaturen der sechs untersuchten Vierphasenpunkte bei Wärmezufuhr abspielen, sind folgende:

Bei den Temperaturen der Punkte L und S schmelzen je drei Kristallarten zu einer Lösung. L und S sind also eutektische Punkte. In den vier anderen Punkten vollziehen sich folgende Reaktionen:

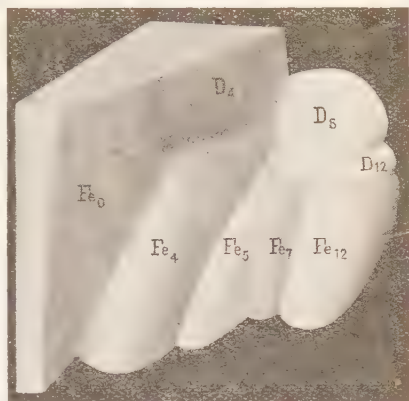


Fig. 263.



Roozeboom und *Schreinemakers* haben die Resultate dieser Untersuchung auch in einem Modell wiedergegeben, das die Löslichkeitsflächen darstellt. Fig. 263 gibt dasselbe wieder. Die Temperaturachse läuft auf den Beschauer zu. Der Ursprung der senkrechten Koordinatenachsen WF_0 und $WHCl$ ist unten rechts am Modell zu denken.

e) Der Karnallit $KCl, MgCl_2, 6 H_2O$.

Die Löslichkeit der in ozeanischen Salzlagern vorkommenden Doppelsalze hat *J. H. van 't Hoff*¹⁾ mit vielen Mitarbeitern bestimmt. Ein Beispiel aus den Resultaten dieser Arbeiten ist die Löslichkeit des Karnallits²⁾. In Fig. 264 ist die Löslichkeit der hier auftretenden Salze in Abhängigkeit von der Temperatur in rechtwinkligen Koordinaten räumlich dargestellt. Die Konzentrationen der gesättigten Lösungen sind in Mol Salz auf 100 Mol Wasser angegeben. Fig. 265 gibt die Projektion dieses Modells auf die Dreiecksebene $W, KCl, MgCl_2$ nach Transformation der rechtwinkligen Koordinaten des Modells auf die des gleichseitigen Dreiecks. Die Pfeile weisen auf steigende Temperaturen der Dreiphasenkurven.

¹⁾ Ozeanische Salzlager. Friedr. Vieweg & Sohn, 1909.

²⁾ *J. H. van 't Hoff* und *W. Meyerhoffer*, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 64, 1899.

Der Punkt M gibt die maximale Temperatur $167,5^{\circ}$, bei der Karnallit noch bestehen kann.

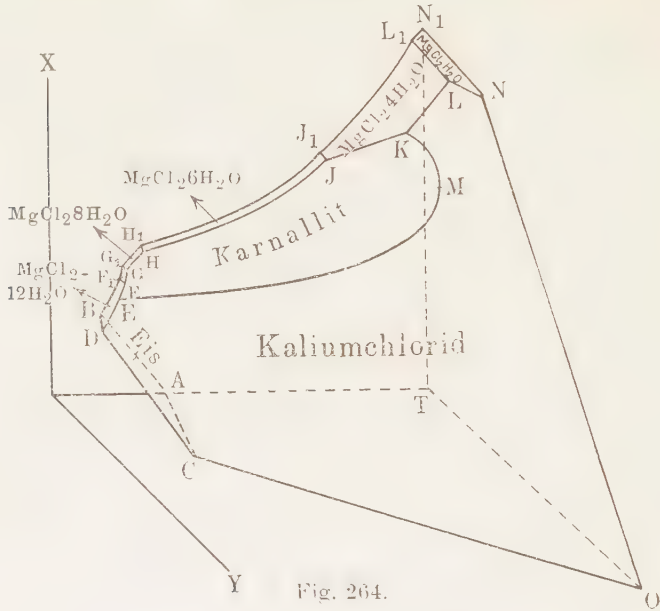


Fig. 264.

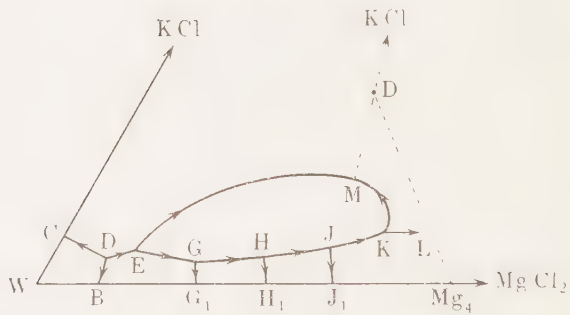
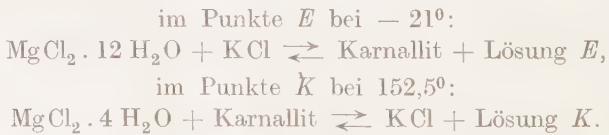


Fig. 265.

In den Punkten E und K vollziehen sich bei Wärmezufuhr die folgenden Reaktionen:



Lösungen, die auf 1 Mol KCl 1 Mol MgCl_2 enthalten, liegen auf der Geraden durch die Punkte W und D . Beim Eindampfen dieser

Lösungen scheidet sich zuerst KCl aus, da die Gerade WD das Feld des Karnallits nicht schneidet, sondern im KCl-Felde verläuft. Eine Ausscheidung des Karnallits kann nur aus Lösungen, die $MgCl_2$ -reicher sind, erfolgen. Der Karnallit kann sich in Wasser nicht ohne Zersetzung unter Abspaltung von KCl lösen. An der Oberfläche der Karnallitkristalle bildet sich eine gesättigte Lösung, aus der sich kleine KCl-Kristalle ausscheiden, wodurch durchsichtige Karnallitkristalle beim Übergießen mit Wasser sich trüben. Nur in $MgCl_2$ -haltigen Lösungen können sie sich ohne Ausscheidung von KCl auflösen.

f) Kieselsäureanhydrid—Tonerde—Kalk.

Die Beziehungen dieser drei Stoffe sind für die Keramik und die Portlandzementfabrikation von Bedeutung. Die Schmelzpunkte der reinen Komponenten liegen sehr hoch. SiO_2 als Cristobalit hat den Schmelzpunkt 1625° , Al_2O_3 2050° und CaO 2570° , und doch gibt es Mischungen aus diesen Stoffen, die erst bei 1300° zu kristallisieren beginnen.

Man kann also durch geeignetes Mischen der drei Komponenten Gemenge erhalten, deren Temperaturen beginnender Verflüssigung in einem Temperaturintervall von über 1000° liegen. Im Laboratorium für Geophysik der Carnegie-Institution in Washington sind die Gleichgewichte zwischen den aus diesen Komponenten sich bildenden Kristallarten mit ihren Schmelzen nach folgender Methode untersucht worden. Da besonders die SiO_2 -reicheren Schmelzen bei schneller Abkühlung als Glas erstarren, weil in ihnen das spontane Kristallisationsvermögen und die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit kleine Werte haben, so findet man auf den Abkühlungskurven keine Verzögerungen der Abkühlungsgeschwindigkeit. Man erhitzte daher innige Mischungen der Komponenten auf bestimmte Temperaturen, bis sich nach Stunden das Gleichgewicht zwischen der Schmelze und den betreffenden Kristallarten hergestellt hat. Schreckt man dann die Proben ab, so sind die bei der hohen Temperatur gebildeten Kristallarten von Glas umgeben.

Wenn bei basischeren Silikatgemengen während des Abschreckens auch in der Schmelze Kristallisation eintritt, so sind die während des Abschreckens gebildeten Kristalle klein, während die vor demselben gebildeten viel größer sind. Bei mikroskopischer Untersuchung der betreffenden Dünnschliffe kann man also die bei den Gleichgewichtsbedingungen gebildeten Kristalle identifizieren und ihre Mengen beurteilen. Die Resultate dieser Untersuchungen der drei Zweistoffsysteme sind im folgenden durch die x/t -Diagramme nach

Fig. 266.

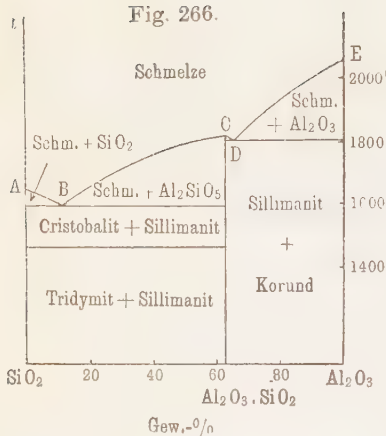


Fig. 267.

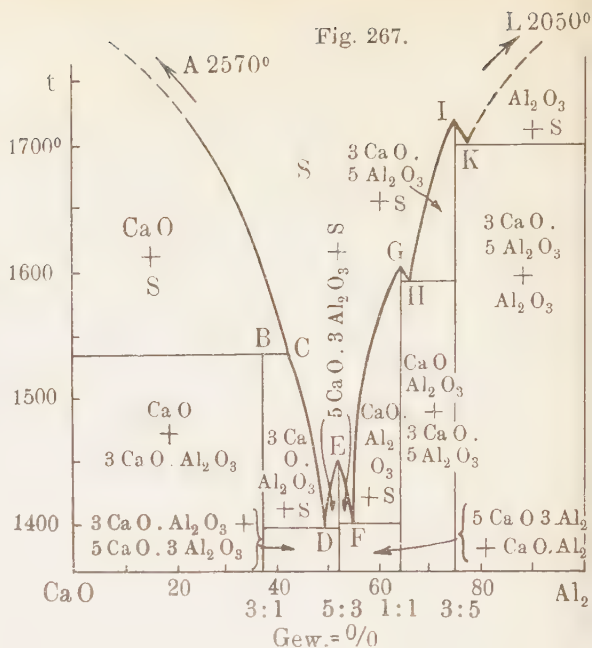
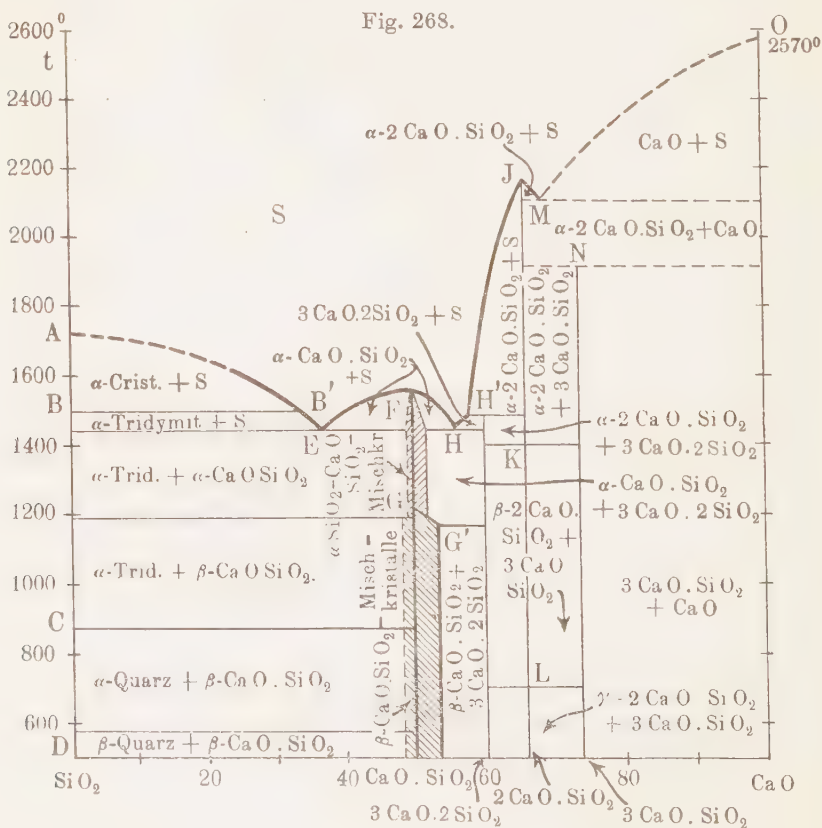


Fig. 268.



(Gehlenit) 1590⁰. Ein bekanntes Mineral der Granatgruppe, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$ (Grossular) schmilzt inkongruent. Diese ternäre Verbindung fehlt im Diagramm. Die Zusammensetzung der Portlandzemente liegt in dem Dreieck $3 \text{ CaO} \text{ SiO}_2 - 2 \text{ CaO SiO}_2 - 3 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3$, nicht weit von der Dreiecksseite $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ oder der Nähe des Punktes *a*.

5. Ternäre Mischkristalle.

a) Isotherme Gleichgewichte.

α) Die Löslichkeit von Mischkristallen in Wasser¹⁾.

Die Löslichkeit der Mischkristalle von wasserfreien und hydratischen Salzen ist vielfach in der Weise untersucht worden, daß man kleine Mengen der Mischkristalle aus ihren gesättigten Lösungen durch Eindampfen oder Abkühlen der bei erhöhter Temperatur gesättigten Lösung sich ausscheiden ließ, und dann die Zusammensetzung der Mischkristalle bestimmte. Trägt man den *B*-Gehalt der Lösung in Abhängigkeit von dem des Mischkristalles, beide bezogen auf die Menge des wasserfreien Salzes, auf den Seiten eines Quadrates auf, so würde

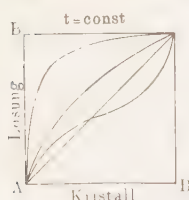
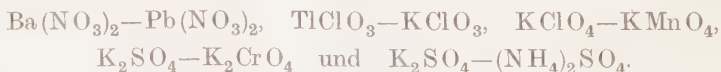


Fig. 270.

diese Abhängigkeit durch Punkte der Diagonalen des Quadrates wiedergegeben werden (Fig. 270), wenn der *B*-Gehalt in der Lösung gleich dem in den Mischkristallen ist. Wenn der *B*-Gehalt der Mischkristalle größer ist als der der Lösung, so würde die betreffende Kurve unterhalb der Diagonalen und im anderen Falle über derselben verlaufen. Bei einigen Mischkristallreihen nähert sich diese Kurve der Diagonalen,

es kommt auch vor, daß sie die Diagonale schneidet. Nicht selten entfernt sich aber die Kurve sehr erheblich von der Diagonalen. In diesem Falle wächst mit zunehmendem Gehalt des löslichen Salzes in der Lösung der Gehalt an löslicherem Salz im Mischkristalle anfangs nur wenig, dann aber bei hohen Gehalten an löslicherem Salz in der Lösung außerordentlich stark. Solche Kurven sind besonders bei wasserfrei kristallisierenden Salzpaaren gefunden worden:



Das zweite Salz jedes Paares ist löslicher als das erste.

¹⁾ Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 504, 1891; Herz, Dissertation, Berlin 1895; Fock, Zeitschr. f. Kristallographie 28, 337, 1897; Muthmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 170, 1895.

Beim Salzpaar $\text{KCl}-\text{KBr}$ schneidet die Kurve die Diagonale¹⁾. Dasselbe kommt bei den Paaren:

$\text{K}_2\text{SO}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}^{2)}$,
sowie

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{2)}$

vor.

Man hat die Kurven als Löslichkeitskurven angesprochen, die das Gleichgewicht zwischen den Lösungen und den Mischkristallen beschreiben. Für ein reversibles Gleichgewicht muß aber die freie Beweglichkeit (Diffusion) beider Komponenten im Mischkristall bestehen. Wie Beobachtungen an künstlich hergestellten Schichtkristallen aus farblosen und gefärbten Komponenten lehren, wird aber eine Diffusion bei 20° auch im Laufe von Jahrzehnten nicht merkbar. Es besteht also kein Gleichgewicht zwischen den Mischkristallen höher schmelzender Komponenten und ihren wässrigen Lösungen. Jene sogenannten Löslichkeitskurven haben also nur die Bedeutung von Ausscheidungskurven. Unter gleichen Bedingungen der Ausscheidung ist die Zusammensetzung des sich ausscheidenden Mischkristalles reproduzierbar. Ändert sich aber die Abkühlungsgeschwindigkeit der Lösung, so ändert sich auch die Zusammensetzung des Mischkristalles³⁾.

Man hatte gehofft, aus dem Teilungsverhältnis der einen Komponente zwischen Lösung und Mischkristall einen Schluß auf das Molekulargewicht der im Mischkristalle gelösten Komponente ziehen zu können. Das wäre nur statthaft, wenn im Mischkristall innere Diffusion bestände. Dasselbe gilt für die Berechnung der Bildungswärme des Mischkristalles aus der Abhängigkeit seiner Zusammensetzung von der Temperatur. Die Folgerungen der Thermodynamik sind auf diese Endzustände, die mit Gleichgewichtszuständen nicht zu verwechseln sind, nicht anwendbar.

β) Die Spaltung hydratischer Mischkristalle.

Es kommt häufig vor, daß Salzhydrate inkongruent schmelzen. Wenn zwei solcher Salzhydrate eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, so kann sich zwischen der Schmelze und den beiden Hydraten verschiedenen Wassergehaltes ein Dreiphasengleichgewicht ausbilden. In üblicher Weise kann dasselbe im prismatischen *xyt*-Raume dargestellt werden. Beschränkt man sich aber auf die Wiedergabe des Verhältnisses

¹⁾ Krings und Tammann, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **130**, 244, 1923.

²⁾ R. Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 193, 1901.

³⁾ Strömholm und The Svedberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 339, 1909.

der beiden wasserfreien Komponenten in den drei Phasen verschiedenen Wassergehaltes, so kann man für eine Temperatur, bei der die beiden Hydrate und die Schmelze im Gleichgewicht sind, die Zusammensetzung der drei Phasen durch drei Punkte derselben Temperatur der x - t -Ebene wiedergeben, wobei man unter A und B die beiden wasserfreien Komponenten versteht. In Fig. 271 bezeichnet der Punkt n die Temperatur des Beginns der Spaltung des wasserreicheren Mischkristalles. Die Punkte l und m geben die Zusammensetzungen der doppelt gesättigten Lösung und des wasserärmeren Mischkristalles an. Hier ist angenommen, daß der Punkt l zwischen die beiden Punkte m und n fällt. Er kann aber auch links von m oder rechts von n liegen. *R. Hollmann*¹⁾ hat unter der Voraussetzung, daß zwischen den drei

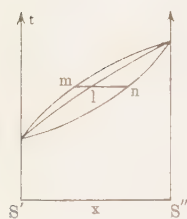


Fig. 271.

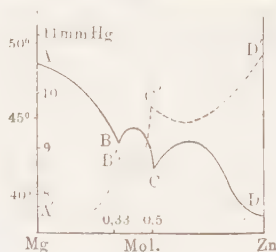


Fig. 272.

Phasen ein wirkliches Gleichgewicht besteht, eine Reihe von Fällen nach der Form der Spaltungskurven und dem Auftreten von Mischungslücken unterschieden. Auch hat er die Temperaturen des Beginns der Spaltung für einige

Mischkristallreihen bestimmt. Der Beginn der Spaltung ist am Auftreten einer Trübung der Mischkristalle beim Erwärmen zu erkennen. Schwieriger ist die Bestimmung der Temperatur des Endes der Spaltung auf dilatometrischem Wege.

Die Spaltungstemperaturen der Mischkristallreihe



in Abhängigkeit vom Molenbruch des Zn in den Mischkristallen gibt die Kurve $ABCD$ der Fig. 272 wieder. Die gestrichelte Kurve gibt die Dampfdrucke der Mischkristalle bei 20° wieder²⁾. Den beiden Maxima auf den Isothermen der Dampfdrucke entsprechen Minima auf der Kurve der Temperaturen des Spaltungsbeginns. Diese Minima und Maxima liegen bei den Molenbrüchen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$ Zn.

Zwischen den Mischkristallen und dem Wasserdampf über ihnen besteht, allen Anzeichen nach zu urteilen, Gleichgewicht. Da die Kurve des Beginns der Spaltung zur Dampfdruckkurve in engster Beziehung steht, so kann der Zustand bei der Spaltung der Mischkristalle vom Gleichgewichtszustande nicht wesentlich verschieden sein.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 561, 1902.

²⁾ *R. Hollmann*, ebenda **37**, 212, 1901.

In Fig. 274 sind zwei heterogene Bänder aa_1 und bb_1 der Temperaturen t_a und t_b dargestellt. In diesem Falle scheidet sich aus der Schmelze r der Mischkristall r_1 und aus der Schmelze t der Mischkristall t' aus. Die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich also in der Richtung, in die die Konoden weisen. Die Konoden sind Tangenten an die Kurven, auf denen sich die Zusammensetzung der Schmelze ändert. In Fig. 274 sind eine Reihe von Kurven gezeichnet, welche die Zusammensetzung der Schmelzen während der Kristallisation ergeben. B hat den höchsten und C den tiefsten Schmelzpunkt. Da die Konoden in der Nähe der Dreiecksseiten mit diesen nur kleine Winkel bilden, so müssen C -arme Schmelzen zuerst fast alles B mit A abscheiden, worauf dann die Abscheidung von A mit viel C und wenig B folgt.

Bei der Kristallisation ternärer Mischkristalle sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden. Im ersten Falle entspricht nur die erste

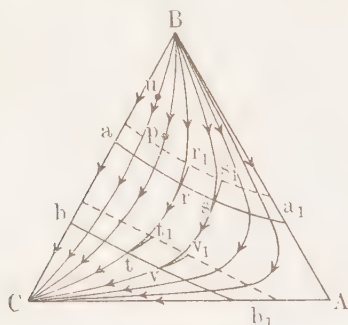


Fig. 274.

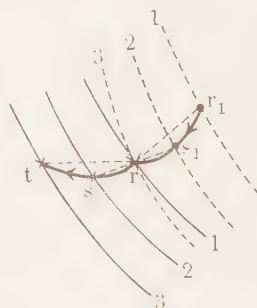


Fig. 275.

Ausscheidung der Mischkristalle, was Temperatur und Zusammensetzung betrifft, dem Gleichgewicht, aber die inneren Schichten der Mischkristalle werden entsprechend ihrer Bildung aus der Schmelze entfernt und beteiligen sich nicht mehr an der Reaktion der Phasen.

Im zweiten Grenzfalle sollen die Mischkristalle in der Schmelze bleiben und sich sofort mit ihr in allen ihren Schichten ins Gleichgewicht setzen. Die Kristallisation muß in diesem Falle dann beendet sein, wenn die Mischkristalle die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze angenommen haben. In Fig. 275 gibt eine gestrichelte Kurve die Zusammensetzung der Mischkristalle an, die bei derselben Temperatur mit einer Schmelze der Kurve gleicher Nummer im Gleichgewicht sind. Die Temperaturen dieser Isothermenpaare sinken mit zunehmender Nummerzahl. Gelangt die Schmelze r auf die Temperatur des Beginns ihrer Kristallisation, so scheidet sich aus ihr der Mischkristall r_1 ab,

worauf die Konode rr_1 hinweist. Durch die Ausscheidung ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze. Hat sie den Punkt s erreicht, so hat sich die ganze Mischkristallmasse in s_1 umgewandelt. Die Zusammensetzung der letzten Schmelze muß auf der Konode des Mischkristallpunktes auf der gestrichelten Isotherme 3 liegen, also wenn diese in der Richtung der Geraden rt verläuft im Punkte t . Durch die Punkte $r_1s_1t_1$ geht die Kurve, die uns die Zusammensetzung der aus der ursprünglichen Schmelze entstehenden Mischkristalle angibt. Auf der Kurve rst ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze vom Beginn bis zum Ende ihrer Kristallisation.

Welchem der beiden Fälle die Kristallisation im realen Falle sich nähert, darüber entscheidet die Diffusionsgeschwindigkeit der Komponenten im Mischkristall. Bei geringer Diffusionsgeschwindigkeit bilden sich Schichtkristalle, bei großer Diffusionsgeschwindigkeit und kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit homogene Mischkristalle.

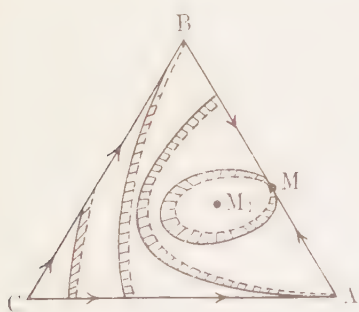


Fig. 276.

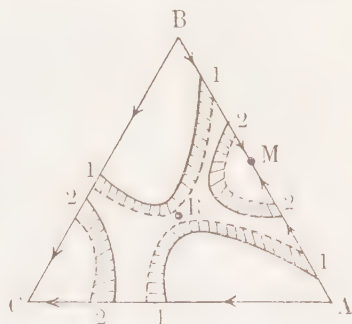


Fig. 277.

Die Form der Flächen des Beginns der Kristallisation kann eine verschiedene sein. Es können Maxima und Minima in den binären oder in den ternären Mischungsreihen auftreten. In diesen Punkten soll die Kristallisation nach dem Satz von *Gibbs* ohne Änderung der Zusammensetzung sich vollziehen. Für die ternären Mischungen kommt als ein solcher Punkt noch der Sattelpunkt hinzu. In der Nähe der Maximaltemperatur über dem ternären Punkte M_1 umschließen die Isothermen der Schmelzen die der Mischkristalle (Fig. 276). In der Nähe der Minimaltemperatur ist die Lage dieser beiden Isothermen die umgekehrte. Dementsprechend ist in der Nähe des Sattelpunktes s die Lage der beiden Isothermen in der Richtung des Schnittes, in dem der Sattelpunkt das Maximum ist, die der Fig. 276, und in der Richtung des Schnittes, in dem der Sattelpunkt das Minimum ist, ist die Lage der beiden Isothermen die umgekehrte (Fig. 277).

β) Zwei der drei Komponenten bilden eine lückenlose Mischkristallreihe, während die dritte sich in den Mischkristallen nicht löst.

Wenn das Verhältnis der Mengen von B zu C in dem Mischkristall und in der Schmelze, die miteinander im Gleichgewicht sind, sich durch den Zusatz von A nicht ändert, und die Mischkristalle während der Abkühlung immer homogen sind, so ist es möglich, die Zusammensetzung der Mischkristalle und der Schmelzen während der Abkühlung anzugeben¹⁾.

In Fig. 278 ist das xt -Diagramm der Komponenten B und C über der Dreiecksseite $B'C'$ gezeichnet. Es muß zwei Flächen des Beginns der Kristallisation geben, auf der einen über $B'C'r's'$ scheiden sich Mischkristalle aus, auf der anderen über $A'r's'$ A -Kristalle. Beide Flächen schneiden sich in der Raumkurve rs über $r's'$. Die Temperatur soll von r nach s fallen, so wie sie von B nach C hin fällt. Die Kurve rs verbindet die eutektischen Punkte der beiden binären tx -Diagramme von AB und AC .

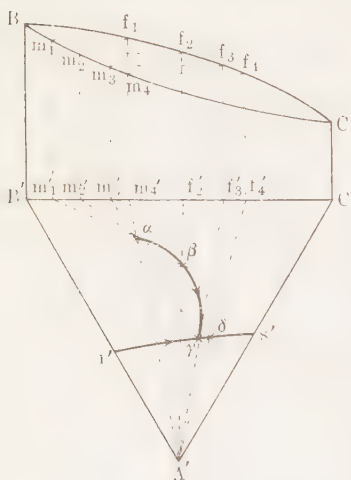


Fig. 278.

Zu Beginn der Kristallisation der Schmelze α muß das Mengenverhältnis von B zu C in den Mischkristallen durch den Punkt m'_1 gegeben sein. Denn aus der Schmelze α scheiden sich dieselben Mischkristalle aus, die sich aus der binären Schmelze m'_4 ausscheiden.

Wenn gegen Schluß der Kristallisation die Mischkristalle die Zusammensetzung m'_4 angenommen haben, so ist das Verhältnis von B zu C in der Schmelze gleich f'_4 geworden, wie aus dem binären xt -Diagramm folgt. Die Schmelze α scheidet also die letzten Mischkristalle, in denen das Verhältnis von B zu C gleich dem in der ursprünglichen α -Schmelze ist, im Punkte δ ab, da dieser auf der Verbindungsgeraden $f'_4 A'$ liegt und der Kurve $r's'$, auf der die Kristallisation ihr Ende finden muß.

In den Mischkristallen ändert sich während der Kristallisation der B -Gehalt von m'_1 bis m'_4 , in der Schmelze von m'_4 bis f'_4 , wenn ihr A -Gehalt in Rechnung gezogen wird.

¹⁾ *Sahnen* und *v. Vegesack*, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 268, 1907.

Die Zusammensetzung der ternären Schmelzen während ihrer Abkühlung kann durch folgende Konstruktion gefunden werden. Ist der B -Gehalt der Mischkristalle m'_2 geworden, so hat die Schmelze eine Zusammensetzung, die auf der Geraden liegt, die durch m'_2 und α geht; andererseits muß ihre Zusammensetzung auch auf der Geraden $A'f$ liegen, da bei einem B -Gehalt der Mischkristalle von m'_2 die Schmelze f_2 einen B -Gehalt von f'_2 hat, und dieser B -Gehalt allen Schmelzen zukommt, die auf der Geraden $A'f_2$ liegen, wenn ihr A -Gehalt nicht berücksichtigt wird. In dieser Weise kann durch Wiederholung der Konstruktion der Weg $\alpha\beta\gamma$ gefunden werden, auf dem sich die Zusammensetzung der Schmelze ändert bis sie in einen Punkt der Kurve $r's'$ gelangt.

Auf den Abkühlungskurven tritt zuerst bei der Ausscheidung der Mischkristalle eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit ein, ihr folgt, wenn die Temperatur auf die Raumkurve rs gesunken ist, eine zweite Verzögerung, die bei der Temperatur des Punktes δ ihr Ende findet.

Wenn der Zusatz von A den Unterschied in dem B -Gehalt der Mischkristalle und ihren Schmelzen vergrößert, so nimmt die Krümmung der Kurve $\alpha\beta\gamma$ ab. Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit nicht hinreicht, um die Mischkristalle homogen zu erhalten, so wird sich die Kurve $\alpha\beta\gamma$ nach der AC -Seite hin verschieben.

Wenn die Raumkurve rs von der Seite $A'C'$ nach der Seite $A'B'$ fällt, während die Temperatur des Beginns der Kristallisation der Mischkristalle in umgekehrter Richtung von B nach C sinkt, so wird das Verhältnis der Mengen von B zu C im Mischkristall und in der Schmelze bei einem bestimmten A -Gehalt dasselbe sein müssen. Denn die A -freien Mischkristalle sind B -reicher als die Schmelzen und für die Mischkristalle aus den A -reichen Schmelzen gilt das Umgekehrte. Die Schmelze, für die das Verhältnis von B zu C im Mischkristall und der Schmelze dasselbe ist, wird auf einer Geraden durch den Punkt der ursprünglichen Schmelze und die A -Ecke liegen.

γ) In einer der binären Mischkristallreihen tritt eine Mischungslücke auf.

Da nur in einer der drei binären Mischkristallreihen eine Lücke auftritt, so muß sich diese Lücke in dem Gebiet ternärer Mischkristalle schließen. Durch Zusatz des dritten Stoffes zu den an einander gesättigten Mischkristallen wird sich die Mischungslücke verkleinern. In Fig. 279 ist DF die Mischungslücke im $t.x$ -Diagramm von A und B , E der eutektische Punkt. Die Fläche des Beginns der Kristalli-

sation wird über $E'K'$ einen tiefen Einschnitt haben, der im Punkte K verschwindet. Wird durch Zusatz von C die eutektische Temperatur erniedrigt, so wird die Schmelze e C -reicher sein als die beiden

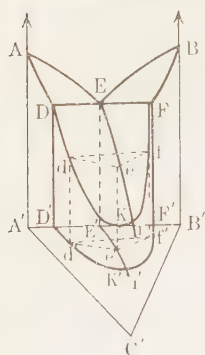


Fig. 279.

mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle d und f . Das Konodendreieck def sinkt bei weiterem Zusatz von C zu tieferen Temperaturen, sich hierbei nach C hin verschiebend, aber dabei parallel der Dreiecksebene ABC verbleibend. Während dieser Bewegung verkleinert sich besonders seine Seite df , und schließlich schrumpft das Konodendreieck zu einer Linie zusammen, die den Punkt K auf der Kurve der gesättigten Mischkristalle $DdKfF$ und den Endpunkt i der Kurve Eei verbindet. Dieser Fall ist für die Legierungen von Ag, Cu und Au von *E. Jänecke*¹⁾ genauer untersucht worden. Bei den Legierungen von Fe, Ni und Cu liegt die Kurve Ei nicht innerhalb, sondern außerhalb der Mischungslücke DKF ²⁾.

δ) In zwei der binären Mischkristallreihen treten Mischungslücken auf.

Die beiden Mischungslücken können sich im Dreiecksfelde schließen. Dann kann man das Dreieck und den prismatischen Raum durch eine Ebene teilen, die beiden Teile würden den Fall γ im wesentlichen wiedergeben. Die beiden Mischkristalllücken können aber auch als ein heterogenes Band sich über die Dreiecksebene hinziehen. Fig. 280

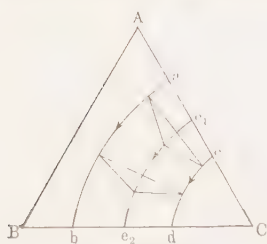


Fig. 280.

gibt die Projektion der Mischungslücke zum Schluß der Kristallisation auf die Dreiecksebene durch die Kurven ab und cd wieder. Zwischen ihnen verläuft die Kurve e_1e_2 , auf der die Zusammensetzungen der flüssigen Mischungen liegen, die mit je zwei gesättigten Mischkristallen im Gleichgewicht sind. Wenn die Temperatur des eutektischen Punktes über e_1 höher liegt als die über e_2 , so ist die stumpfe Ecke des Konodendreiecks nach e_2 gerichtet. In der Nähe der beiden Dreiecksseiten sind die Konodendreiecke besonders stumpfwinklig.

¹⁾ Metallurgie 8, 606, 1911.

²⁾ Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 67, 1, 1910.

ε) In jeder der drei binären Mischungsreihen tritt eine Lücke auf.

Dieser besonders bei den ternären Legierungen häufig vorkommende Fall ist von *R. Sahmen*¹⁾ eingehend behandelt worden. Da in diesem Falle drei gesättigte Mischkristalle mit einer Schmelze ins Gleichgewicht kommen können, so sind auch hier zwei verschiedene Arten des Reaktionsverlaufes bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes möglich (S. 257).

1. Die Schmelze *O* spaltet sich bei dieser Temperatur bei Wärmeentziehung in drei Kristallarten E_1 , E_2 und E_3 (Fig. 281). Denkt man sich die drei Räume, deren sichtbare Grenzflächen schraffiert sind, zu den Geraden $A'A$, $B'B$ und

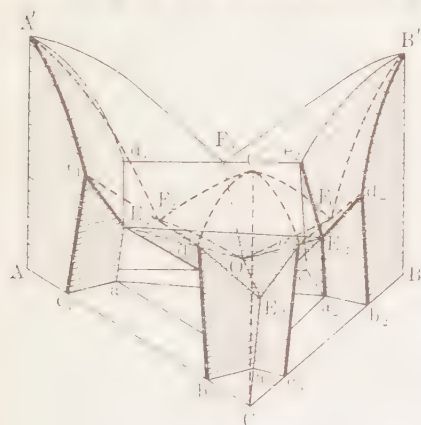


Fig. 281.

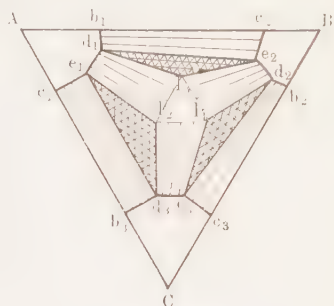


Fig. 282.

$C'C$ zusammengeschrumpft, so hat man den Fall, daß aus den Schmelzen die reinen Komponenten kristallisieren (S. 249). Einen isothermen Schnitt bei einer Temperatur oberhalb der des ternären Eutektikums und unterhalb der des tiefsten binären Eutektikums gibt Fig. 282 wieder. Es sind 13 Felder zu unterscheiden, deren Bedeutungen wohl ohne Erklärungen verständlich sind. Durch den Vergleich der Figg. 281 und 282, indem man sich Fig. 282 in das Modell Fig. 281 bei der betreffenden Temperatur eingeschoben denkt, erlangt man eine vollständige Übersicht.

2. Bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes reagiert bei Wärmeentziehung die Schmelze P mit dem Mischkristall E_1 unter Bildung der beiden Mischkristalle E_2 und E_3 (Fig. 283), dabei bleibt aber noch ein Rest der Schmelze P übrig, der unter Ausscheidung von E_2 und E_3 im eutektischen Punkt F_1 des Zweistoffsystems BC das Ende seiner Kristallisation findet.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 421, 1912.

Die drei Flächen des Beginns der Kristallisation gehen durch PF_1 , PF_2 und PG , sowie durch die Kurven des Beginns der Kristallisation der drei Zweistoffsysteme $A'G$, GB' , $B'F_1$, F_1C' , $C'F_2$ und F_2A' .

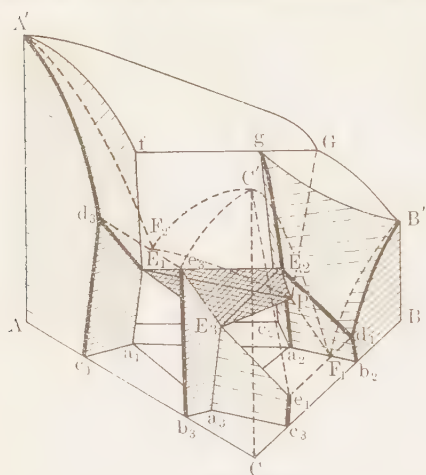


Fig. 283.

Die Dreiphasengleichgewichte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur werden durch je ein Dreieck dargestellt, dessen Ecken auf je drei Phasenkurven sich bewegen, wobei die Dreiecksebene parallel dem Konzentrationsdreieck bleibt. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Dreieck E_1E_2P auf den Kurven E_1f , E_2g und PG , das Dreieck E_1E_3P auf den Kurven E_1d_3 , E_3e_3 und PF_2 . Zwischen den beiden Dreiecken bildet sich also ein Streifen, auf dem die Konoden eines A -reichen Mischkristalles und der mit ihm im Gleichgewicht

befindlichen Schmelze liegen. Bei sinkender Temperatur verschiebt sich das Dreieck E_2E_3P auf den Kurven E_2d_1 , E_3e_1 und PF_1 , während das Dreieck $E_1E_2E_3$ auf den Kurven E_1a_1 , E_2a_2 und E_3a_3 sich verschiebt. Zwischen diesen beiden Dreiecken bildet sich also ein Streifen, auf dem die Konoden je einen B - und einen C -reichen Mischkristall verbinden.

6. Kristallisation ternärer Systeme beim Auftreten von Mischungslücken in flüssigem Zustande.

Die Lücke kann in den flüssigen Mischungen nur eines Komponentenpaares, oder zweier, oder aller drei auftreten. Ferner können die reinen Komponenten, oder lückenlose Mischkristallreihen, oder solche mit Lücken kristallisieren. Auch wenn keine Verbindungen auftreten, besteht die Möglichkeit, viele Fälle zu unterscheiden, von denen wir aber nur einen untersuchen wollen.

In einer binären flüssigen Mischungsreihe findet sich eine Lücke, bei der Kristallisation scheiden sich die reinen Komponenten aus.

Entsprechend dieser Vorschrift muß es einen ternären eutektischen Punkt J (Fig. 284 und 285) geben, der in der Regel nicht weit von der Seite $C'B'$ liegen wird, weil im binären System mit der Mischungslücke der eutektische Punkt stark nach B hin verschoben wird. Die Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes im binären System, bei

der *A*-Kristalle mit den beiden flüssigen Schichten *D* und *F* im Gleichgewicht sind, wird durch Zusatz von *C* erniedrigt und die Mischungslücke verkleinert.

a) Die Löslichkeitsfläche der beiden flüssigen Schichten schneidet die Löslichkeitsfläche der *A*-Kristalle.

Diese Schnittkurve ist in Fig. 284 die Raumkurve $D b K_2 c F$. Diese Kurve ist eine Dreiphasenkurve. Auf ihrem Ast $K_2 b D$ liegen die *A*-reichen Schmelzen, die mit den *B*-reicheren Schmelzen des Astes $K_2 c F$ und *A*-Kristallen im Gleichgewicht sind. Für eine bestimmte Temperatur bringt das Dreiphasendreieck $a b c$ dieses Gleichgewicht zum Ausdruck. Mit sinkender Temperatur wird die Konode $b c$ immer kleiner und schrumpft im Punkte K_2 zu einem Punkte zusammen. Daher ist der kritische Punkt K_2 der Punkt tiefster Temperatur auf der Dreiphasenkurve $D b K_2 c F$.

Fällt die Zusammensetzung der Schmelze in das Gebiet $D' K_2 F'$, so teilt sie sich in zwei Schichten, wenn bei ihrer Abkühlung ihr Zustandspunkt die Löslichkeitsfläche der beiden Flüssigkeiten durchschreitet. Sinkt die Temperatur unter die der Horizontalen $D F$, so können sich aus der *A*-reicheren Schicht *A*-Kristalle ausscheiden. Das wird eintreten, wenn der betreffende Punkt in eines der Dreiphasendreiecke fällt, beispielsweise in das Dreiphasendreieck $a b c$. Die Kristallisation von *A* wird aber noch nicht eintreten, wenn der Punkt in die Ebene $b c d$ fällt.

Auf der Abkühlungskurve einer Schmelze des Gebietes $D' K_2 F'$ wird bei ihrer Entmischung eine geringe Verzögerung kaum zu bemerken sein, eine deutlichere aber zu Beginn der Ausscheidung von *A*-Kristallen, eine zweite, aber undeutliche Verzögerung oder Beschleunigung kann beim Verschwinden der *A*-reicheren Schicht bemerkt werden. Dieser folgt eine deutliche Verzögerung zu Beginn der Ausscheidung von *B*- oder *C*-Kristallen und dieser schließlich der eutektische Haltepunkt.

b) Die Löslichkeitsfläche der beiden flüssigen Schichten schneidet sowohl die Löslichkeitsfläche der *A*- als auch die der *C*-Kristalle.

Die Projektion dieser Schnittkurven auf die Dreiecksebene ist in Fig. 285 die Kurve $D' G' K' H' F'$. Fällt der Zustandspunkt der Schmelze

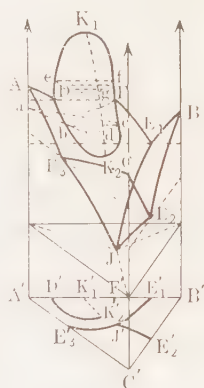


Fig. 284.

in das Gebiet $D'G'H'F'$, so scheiden sich aus den Schmelzen der Kurve $D'G'A$ -Kristalle aus; das Dreiphasendreieck $A'df$ gibt für eine bestimmte Temperatur das Gleichgewicht der A -Kristalle mit den beiden flüssigen Schichten d und f an. Fällt der Zustandspunkt in das Gebiet $G'H'K'$, so scheiden sich aus der C -reicheren Schmelze

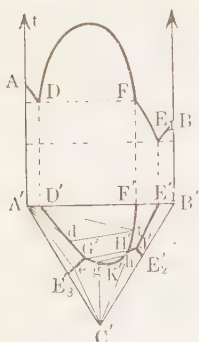


Fig. 285.

C -Kristalle aus. Für eine bestimmte Temperatur wird das Gleichgewicht durch das Dreiphasendreieck $C'gh$ beschrieben. Mit sinkender Temperatur nähern sich die beiden Konoden df und gh der Konode $G'H'$ und fallen schließlich mit dieser zusammen. Dadurch entsteht das Vierphasengleichgewicht, das durch das Viereck $A'G'C'H'A'$ mit einspringendem Winkel beschrieben wird. Bei Wärmeentziehung scheiden sich bei unveränderlicher Temperatur in unserem Falle A - und C -Kristalle aus der Schmelze G' unter Bildung der Schicht H' aus. Verschwindet die Schicht G' , so erfolgt die Ausscheidung von A und C aus der

7. Neben Mischkristallreihen tritt auch eine Verbindung auf.

Es sind hier viele Fälle möglich, da sich die Mischungslücken auf mehrere binäre Systeme verteilen können und die Zahl und Art der Entstehung von Verbindungen eine verschiedene sein kann. Wir beschränken uns auf ein von *R. Vogel*¹⁾ bei der Untersuchung der $Al-Mg-Cu$ -Legierungen ausgearbeitetes Beispiel.

Fig. 286 ist das tx -Modell, und Fig. 287 ist eine Projektion dieses Modells auf die Dreiecksebene.

Die drei Komponenten bilden eine Kristallart singulärer Zusammensetzung V' . Die Komponenten A' und D' nehmen im festen Zustande beschränkte Mengen der beiden anderen Komponenten auf. Die Zusammensetzung ihrer gesättigten Mischkristalle wird für die A -reichen Mischkristalle durch die Linien $a'a_1h'$ und für die D -reichen durch die Linien $d'r'k'$ beschrieben. A' und E' bilden eine Reihe binärer Mischkristalle, die von E' bis $n(=C)$ reicht.

Von den Kurven der doppelt gesättigten Lösungen fallen zwei zum eutektischen Punkt C' , die dritte fehlt, da das Modell nur ein Teil eines

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **107**, 265, 1919.

größeren Modells ist. Die Reaktionen auf den Kurven der Dreiphasengleichgewichte sind bei sinkender Temperatur folgende:

1. Die Schmelzen der Kurven BG scheiden Mischkristalle der Reihen ad_1 und dr_1 gleichzeitig ab.

2. Die Schmelzen der Kurve RG bilden mit den Mischkristallen der Reihe rr_1 bei Abkühlung die Verbindung V' . Diese Reaktion verläuft in der Schmelze R vollständig bei konstanter Temperatur, weil hier die Dreiphasenkurve GRH ein Maximum hat. In den anderen Schmelzen bleiben Überschüsse zurück, die erst bei tieferen Temperaturen kristallisieren.

3. Die Schmelzen der Kurve RH reagieren gleichfalls mit den Mischkristallen der Reihe rr_1 unter Bildung von V' .

Die Schmelzen der Kurve GRH sind im Gleichgewicht mit der Verbindung V' und einer Reihe von Mischkristallen, deren Konzentrationslinie zu dem Punkt r' zusammengeschrumpft ist. Die Linie rr_1r_2r' müßte eigentlich eine Fläche sein, deren eine Schnittkurve im Punkte r ein Maximum hat.

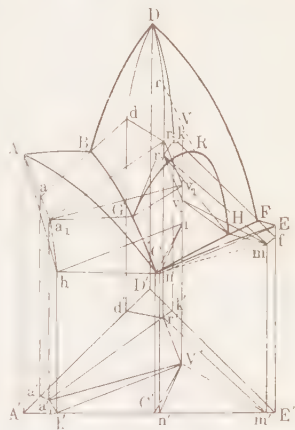


Fig. 286.

4. Aus den Schmelzen der Kurve GC' scheidet sich gemeinsam mit den Mischkristallen der Reihe ha_1 die Verbindung V' ab.

5. Aus den Schmelzen der Kurve FH scheiden sich gleichzeitig Mischkristalle der Reihen kr_2 und fm ab.

6. Aus den Schmelzen der Kurve HC' scheiden sich gleichzeitig die Mischkristalle der Reihe mn und die Verbindung V' ab.

Bei der Temperatur des Punktes G fallen die beiden Dreiphasendreiecke Ga_1r_1 und Gr_1v_1 in eine Ebene. Hier vollzieht sich bei Wärmeentziehung bei konstanter Temperatur die Reaktion $G + r_1 \rightarrow a_1 + V'$; wenn bei der Reaktion Schmelze übrig bleibt, verschwindet r_1 , und das Dreiphasendreieck Ga_1r_1 bewegt sich bei tieferen Temperaturen bis zum Punkte C .

Bei der Temperatur des Punktes H fallen die beiden Dreiphasendreiecke Hr_2v_2 und Hmr_2 in eine Ebene. Hier vollzieht sich bei Wärmeentziehung die Reaktion $H + r_2 \rightarrow m + v_2$, wobei r_2 oder H verschwindet. Im ersteren Fall bewegt sich das Dreiphasendreieck Hr_2m nach tieferen Temperaturen, wobei es immer schmaler und schließlich fast in eine Gerade verwandelt wird. Experimentell wurde zwischen den Punkten C und n kein Unterschied gefunden.

Ein drittes nonvariantes Gleichgewicht entsteht durch das Zusammenfallen der beiden Dreiphasendreiecke hiC und inC bei der Temperatur des Punktes C . Hier zerfällt die Schmelze C , deren Zusammensetzung fast genau die des binären Eutektikums erreicht hat, in drei Kristallarten: die Verbindung V' (i), den binären Mischkristall h (aus der Reihe a_1h) und den binären Mischkristall n (aus der Reihe mn). Die Zusammensetzung des letzteren ist praktisch nicht zu unterscheiden von der des binären Eutektikums.

Die Kristallarten, welche bei der Abkühlung der Schmelzen auftreten, sind die Mischkristalle der Reihen

$$\begin{array}{ccc} aa_1 & dr & \\ a_1h & kr & nE \end{array}$$

und die Kristallart singulärer Zusammensetzung V' . Im Realfall sind es ternäre Al-reiche Mischkristalle (a'_1), ternäre Al_2Cu -reiche Mischkristalle (r'), binäre Al_3Mg_4 -reiche Mischkristalle (m' und n') und die Kristallart (V) Al_6Mg_4Cu .

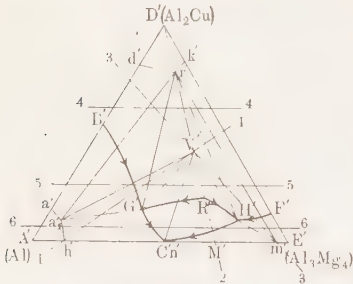


Fig. 287.

Zur Feststellung des Raummodells wurden die Abkühlungskurven von Schmelzen der Schnitte 1 bis 6 (Fig. 287) aufgenommen und auf Grund dieser die Schnittdiagramme konstruiert. Aus diesen ergibt sich das Raummodell, und aus dem Raummodell können andererseits die Schnittdiagramme leicht abgeleitet werden. Die einzelnen

Schnittdiagramme kontrollieren sich gegenseitig (s. die zitierte Arbeit), und die Feststellung des Feingefüges gibt eine weitere Kontrolle der Schlüsse auf Grund der thermischen Erscheinungen.

8. Systeme, in denen doppelte Umsetzung stattfindet.

Vollzieht sich die doppelte Umsetzung nach der Reaktionsgleichung:



so ist die Menge eines der vier Stoffe durch die der drei anderen bestimmt. Außerdem ist



Wenn beispielsweise die Reaktionsgleichung lautet:



so ist die Summe der Molenbrüche von K und Na gleich der von Cl und Br.

Da bei doppelter Umsetzung man es nur mit zwei voneinander unabhängigen Variablen zu tun hat, so können die Zusammensetzungen aller Mischungen der vier Stoffe durch Punkte der Ebene wiedergegeben werden, eine räumliche Darstellung dieser Punkte, die für die Mischungen von vier voneinander unabhängigen Komponenten nötig wäre, ist hier nicht erforderlich.

Entsprechend der Reaktionsgleichung werden die Konzentrationen in Molenbrüchen ausgedrückt, wodurch die graphische Darstellung eine symmetrische wird. Gibt man den vier Eckpunkten eines Quadrats die Bedeutung von je 1 Mol der vier Stoffe der Reaktionsgleichung und ordnet die vier Stoffe an den vier Eckpunkten in der Weise an, daß an den Enden einer Seite des Quadrates zwei Stoffe mit einem gemeinsamen Bestandteil sich befinden, so kann man auf die Seite $AB-BC$ (Fig. 288) den Molenbruch x von A auftragen, wodurch der von B $1-x$ ebenfalls angegeben ist, und auf die Seite $AB-AD$ kann man den Molenbruch y von B auftragen, wodurch der von D $1-y$ ebenfalls angegeben ist. Jeder Punkt des Quadrates entspricht also einer Mischung der vier Stoffe der Reaktionsgleichung. Wenn in der Reaktionsgleichung die Molzahlen der vier Stoffe nicht gleich 1 sind, so kann man die Molekulargewichte jedes Stoffes mit seiner Molzahl multiplizieren, um die Reaktionsgleichung auf die Form obiger Gleichung zu bringen.

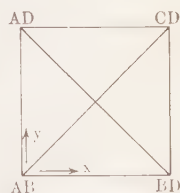


Fig. 288.

a) Die Kristallisation der Schmelzen von



In Fig. 289 ist ein Modell der Flächen des Beginns der Kristallisation der Schmelzen wiedergegeben, den Isothermen sind ihre Temperaturen beige-schrieben. Außer zwei binären Verbindungen $(\text{KMg})_2(\text{SO}_4)_3$ und KMgCl_3 tritt noch eine ternäre Verbindung KMgClSO_4 auf, die ebenfalls kongruent schmilzt. Die Löslichkeitskurve von KMgCl_3 in den binären Mischungen von K_2Cl_2 und MgCl_2 ist ML . Die Kurve der doppelt gesättigten Lösungen an KMgClSO_4 und KMgCl_3 ist CF . Die ternären eutektischen Punkte sind A , B , C , D und F . E ist ein Umwandlungspunkt, in dem sich bei Wärmezuziehung aus MgSO_4 und der Schmelze E die Kristallarten KMgClSO_4 und MgCl_2 bilden.

¹⁾ E. Jänecke, Zeitschr. f. phys. Chem. 80, 1, 1912.

Fig. 290 ist eine Projektion der Fläche des Beginns der Kristallisation auf die Ebene des Konzentrationsquadrates. Die Projektionen der Kurven doppelt gesättigter Lösungen sind als Gerade dargestellt.

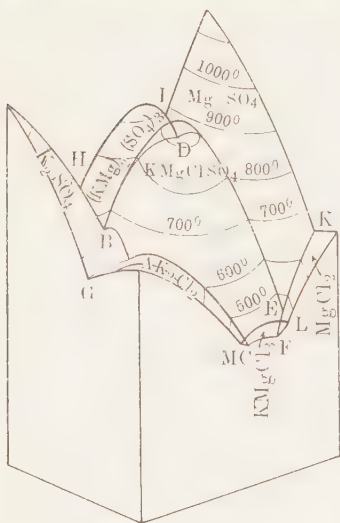


Fig. 289.

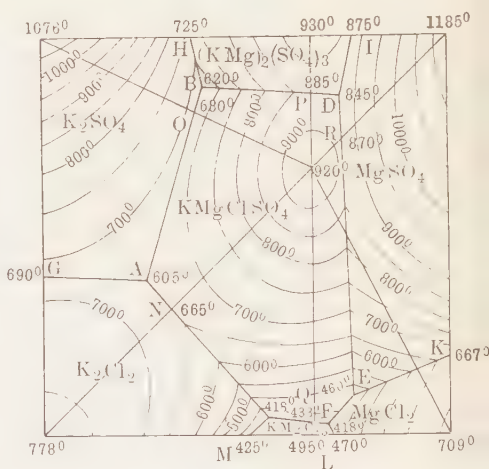


Fig. 290.

Über ihren Schnittpunkten mit den Geraden, welche die Punkte zweier Kristallarten verbinden, liegen Maximaltemperaturen der Kurven doppelt gesättigter Lösungen, was auch an den Temperaturen der Isothermen zu erkennen ist. Diese Punkte sind N, O, P, Q und R.

b) Die Löslichkeit des reziproken Salzpaares $K_2Cl_2 + MgSO_4$ in Wasser.

Zur Darstellung der Lösungen eines reziproken Salzpaares in Wasser kann man nach E. Jänecke¹⁾ die Formeln benutzen:

$$x M_1 S_1 + (100 - x) M_2 S_1 + X H_2 O$$

und

$$y M_1 S_1 + (100 - y) M_1 S_2 + X H_2 O.$$

Die wasserfreien Salzmischungen entsprechen den Punkten eines Quadrates und die wasserhaltigen den Punkten von Quadraten parallel dem der wasserfreien Salze. Jedes dieser Quadrate bezieht sich auf konstanten Wassergehalt. Für verdünnte Lösungen wird X sehr groß, und das Quadrat des reinen Wassers würde im Unendlichen liegen.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 51, 132, 1906.

Um das zu vermeiden, kann der Wassergehalt auch durch $N = \frac{X}{1+X}$ ausgedrückt werden. Das Quadrat des reinen Wassers würde dann von dem der wasserfreien Salze den Abstand 1 haben. Ein Würfel, dessen Grundebene das Quadrat der wasserfreien Salze ist, würde also alle Punkte enthalten, die möglichen Lösungen entsprechen.

Fig. 291 gibt die Linien der bei 25° doppelt gesättigten Lösung des reziproken Salzpaars an. Da es sich um eine isotherme Darstellung handelt, ändert sich der Wassergehalt aller Lösungen von Punkt zu

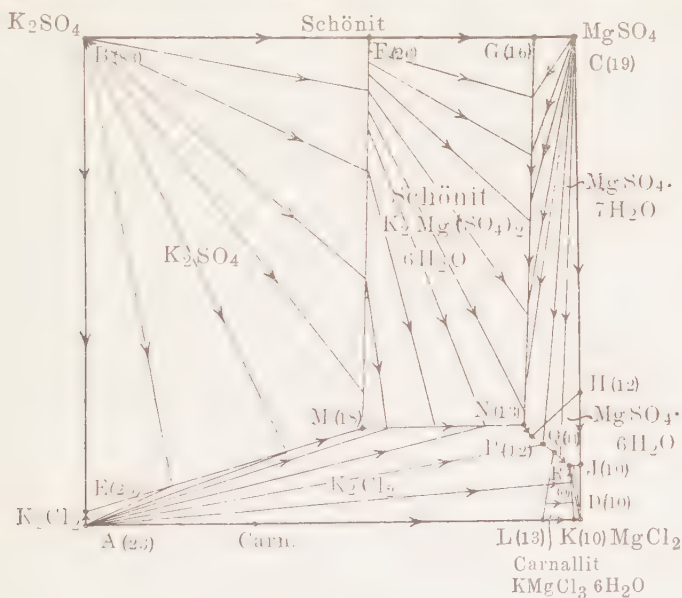


Fig. 291.

Punkt der Quadratebene. Einigen Punkten ist derselbe in Mol, bezogen auf 1 Mol (K_2, Mg) , beigeschrieben. Im Endpunkt K_2SO_4 steht die Zahl 83, so viel Mol Wasser enthält bei 25° die an K_2SO_4 gesättigte Lösung. Entzieht man einer Lösung des K_2SO_4 -Feldes durch Eindampfen Wasser, so scheidet sich K_2SO_4 aus, und die Zusammensetzung der Lösung bewegt sich auf einer Geraden, die durch den betreffenden Punkt und die K_2SO_4 -Ecke geht, und entfernt sich dabei von der K_2SO_4 -Ecke. Das Salz, das als zweites sich ausscheidet, kann, wie ersichtlich, entweder KCl oder $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ sein. Wenn es $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ gewesen ist, so kann als drittes entweder $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ oder KCl auftreten, oder im speziellen Fall können sich auch beide gleichzeitig ausscheiden. Ist das der Fall gewesen, so tritt

d) Wasser, Phenol und LiOH bei 25°¹⁾.

In Fig. 293 sind für 25° dargestellt die Löslichkeitsisothermen des Phenols *gf*, die des Lithiumphenolates $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2$, *fed* und die des $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_1$, *cd*. *ab* ist die Mischungslücke des Phenols und Wassers, die durch Zusatz von LiOH bald verschwindet. Das Hydrat des Phenolates H_2 kristallisiert aus seinen gesättigten Lösungen und ist daher leicht darzustellen. Bei Wasserzusatz zu diesem Hydrat des Phenolates bildet sich die gesättigte Lösung *e* und bei weiterem Wasserzusatz eine ungesättigte Lösung, ohne Bildung einer zweiten Flüssigkeitsschicht. Aus dem Diagramm sind auch andere Vorgänge, wie die beim Zusatz von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zur gesättigten Lösung *g*, abzulesen.

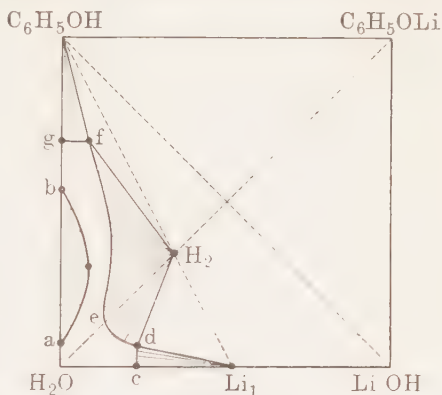


Fig. 293.

9. Pseudobinäre Systeme²⁾.

So wie es vorkommt, daß ein Stoff, der ursprünglich als chemisch homogen angesprochen wurde, sich wie eine Mischung zweier Stoffe verhält, weil er zwei Molekülarten enthält, die sich langsam ineinander umwandeln (S. 196), so kann es auch vorkommen, daß die Mischungen zweier Stoffe sich wie die dreier Stoffe verhalten, weil das Gleichgewicht zwischen den Molekülen einer Verbindung und denen ihrer beiden Komponenten bei Änderung der Temperatur und der Konzentration, etwa durch Ausscheidung einer Molekülart, besonders durch Kristallisation einer Komponente, sich mit kleiner Geschwindigkeit einstellt. In der Regel ist bei den Zweistoffsystemen die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Molekülarten so groß, daß auch bei schneller Kristallisation eine merkliche Verschiebung der Konzentration der einzelnen Molekülarten in der Schmelze nicht eintritt.

Wenn die Bildung der Verbindung exotherm verläuft, so wird mit fallender Temperatur der Schmelze ihre Konzentration in der Schmelze

¹⁾ Schreinemakers, Die ternären Gleichgewichte II, S. 279, 1913.

²⁾ Roozeboom und Aten, Zeitschr. f. phys. Chem. 53, 458, 1905.

zunehmen, und wenn bei Temperaturen in der Nähe des Kristallisationsbeginns die Einstellungsgeschwindigkeit des molekularen Gleichgewichts in der Schmelze gering ist, so wird sich die Kristallisation ähnlich wie in der Schmelze eines Dreistoffsystems vollziehen, und dieser Vorgang wird abhängen von der Temperatur, auf die zuvor die Schmelze erhitzt worden war. In Fig. 294 gibt die Kurve *aob* die Zusammensetzung schwach erhitzter Schmelzen und die Kurve *apb* die hoch erhitzter Schmelzen bei einer Temperatur oberhalb des Beginns der Kristallisation an, und von dieser Temperatur an

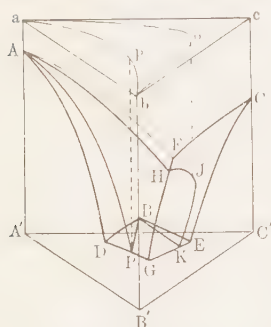


Fig. 294.

soll sich bei der Abkühlung die molekulare Zusammensetzung nicht mehr merklich ändern. Man ersieht, daß in den hochehitzten Schmelzen, die man durch Mischen der beiden Komponenten *A'* und *B'* hergestellt hat, der Gehalt an der Verbindung *C'* sehr viel größer ist als in den weniger hoch erhitzten. Schmilzt man dagegen bei möglichst tiefen Temperaturen *A'*, *B'* und *C'* zusammen, bei denen eine Bildung oder Spaltung von *C'* noch gar nicht stattfindet, so sind die Flächen des Beginns der Kristallisation der drei aus *A'*-, *B'*- oder *C'*-Molekülen bestehenden Kristallarten die Flächen *ADGF*, *BDGE* und *CFGE*. Die Kristallisation vollzieht sich ganz wie in einem Dreistoffsystem.

In den aus den Komponenten *A'* und *B'* hergestellten hoch erhitzten Schmelzen ist die molekulare Zusammensetzung durch die Kurve *apb* gegeben. Legt man durch diese Kurve Parallele zur *T*-Achse, so schneiden sie die Flächen des Beginns der Kristallisation von *A'* und *B'*. Die Kristallisation beginnt mit der Ausscheidung von *A'*- oder *B'*-Kristallen, dann scheiden sich auf der Kurve *DG* *A'*- und *B'*-Kristalle ab. Damit ist aber die Kristallisation noch nicht zum Abschluß gekommen, sondern die Temperatur sinkt weiter auf *DG* bis die Temperatur des Punktes *G* erreicht wird, bei der die Ausscheidung der *C'*-Kristalle einsetzt und der Rest eutektisch kristallisiert.

In der nicht hoch erhitzten Schmelze beginnt die Kristallisation der Schmelze *o* mit der Ausscheidung der *C'*-Kristalle, ihr folgt die der *A'*-Kristalle und dieser die der *B'*-Kristalle. Projiziert man die Zusammensetzungskurve der nicht hoch erhitzten Schmelzen *aob* auf die Flächen des Beginns der Kristallisation, so erhält man die Raumlinie *AHJKB*, welche die Temperaturen des Beginns der Kristallisation für alle nicht hoch erhitzten Mischungen angibt.

Die Flächen des Beginns der Kristallisation der einzelnen Molekülarten wird man in der Regel nicht kennen, ebenso auch nicht die Kurve

der molekularen Zusammensetzung der verschiedenen Schmelzen. Der direkten Beobachtung zugänglich sind die Abkühlungskurven der Schmelzen und die auf ihnen auftretenden Verzögerungen, deren Anzahl leicht erkennen läßt, daß es sich um ein pseudobinäres System handelt. Aus der Form der beobachteten Kurve des Beginns der Kristallisation läßt sich ein Rückschluß auf die Kurve der molekularen Zusammensetzung der Schmelzen bei den betreffenden Temperaturen ziehen. Bei der Kristallisation einiger binärer Metallschmelzen wurden Kennzeichen ternärer Kristallisation gefunden. Diese binären Mischungen sind die von Al—Sb, Fe—Cr und Fe—Mo¹⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 53, 1906; **55**, 386 u. 402, 1907.

Einiges über Vierstoffsysteme.

Alle Mischungen von vier Stoffen können für konstante Temperatur und unveränderlichen Druck durch Punkte in einem gleichseitigen Tetraeder dargestellt werden. Diese Darstellung ist dann anzuwenden, wenn keiner der vier Stoffe vor den anderen ausgezeichnet werden soll. Wenn dagegen einer der vier Stoffe in den Mischungen eine besondere Rolle spielt, etwa als Lösungsmittel, so kann auch ein Prisma mit einem gleichseitigen Dreieck als Grundfläche gewählt werden.

Die Konzentrationen in der Mischung der vier Stoffe A , B , C und D seien a , b , c und d . Die Summe dieser vier Konzentrationen setzt man gleich eins und gleich der Länge der Tetraederkante. Um den dieser

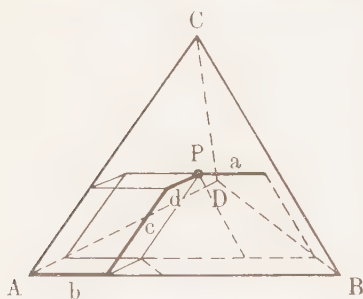


Fig. 295.

Mischung entsprechenden Punkt P im Tetraeder zu finden, trägt man von der Ecke A (Fig. 295) auf der Kante AB die Strecke b , auf der Kante AC die Strecke c und auf der Kante AD die Strecke d auf. Legt man durch diese drei Punkte Ebenen parallel den drei im Eckpunkte A sich schneidenden Tetraederebenen, so schneiden sie sich im gesuchten Punkte P . Der Abstand des Punktes P auf der Parallelen zu AB durch den Punkt P von der

der A -Ecke gegenüber liegenden Tetraederebene ist a , und $b + c + d + a$ ist gleich AB , wie aus der Fig. 295 ersichtlich.

1. Alle Punkte einer Ebene parallel einer Tetraederebene entsprechen Mischungen mit gleichen Konzentrationen des Stoffes der gegenüberliegenden Tetraederecke.

2. Alle Punkte einer Ebene durch eine Tetraederkante entsprechen Mischungen mit gleichem Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten der gegenüberliegenden Tetraederkante.

3. Alle Punkte einer Geraden durch eine Tetraederecke entsprechen Mischungen gleicher Konzentrationsverhältnisse der Komponenten der drei anderen Tetraederecken. Wird also eine der vier Komponenten

einer Mischung entzogen oder hinzugefügt, so bewegt sich der Zusammensetzungspunkt auf einer Geraden, die durch den Punkt der Mischung und die Ecke der Komponente geht, deren Konzentration geändert wird.

Wenn zwei quaternäre Mischungen, deren Zusammensetzungen durch die Punkte F_1 und F_2 im Tetraeder bestimmt sind, miteinander gemischt werden, so liegt der Punkt F_3 ihrer Mischung auf einer Geraden, welche die beiden Punkte F_1 und F_2 verbindet, und die Strecken F_1F_3 und F_2F_3 verhalten sich umgekehrt wie die Massen der beiden Mischungen F_1 und F_2 . Dasselbe gilt auch für das Gemenge zweier Phasen. Projiziert man die Gerade $F_1F_3F_2$ auf eine Ebene, so ist ihre Projektion wieder eine Gerade und das Verhältnis der beiden Strecken F_1F_3 und F_2F_3 bleibt dasselbe.

Auch für die Mischung von drei quaternären Mischungen oder für das Gemenge von drei quaternären Phasen gilt die Schwerpunktsbeziehung. Der Punkt der Mischung liegt auf der Ebene eines Dreiecks, dessen Ecken die Punkte der Mischungen sind, und ist der Schwerpunkt des Dreiecks, wenn an dessen Ecken die Massen der betreffenden Mischungen oder Phasen sich befinden. Schließlich gilt die Schwerpunktsbeziehung auch für das Gemenge von vier oder fünf quaternären Phasen oder Mischungen. Die Gesamtzusammensetzung des Gemenges ist der Schwerpunkt des Polyeders der vier oder fünf Phasen, deren Massen sich an den Ecken des Polyeders befinden.

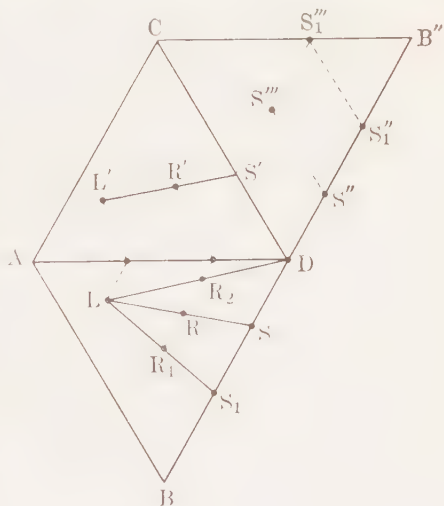


Fig. 296.

Zur Veranschaulichung der Gleichgewichte in quaternären Systemen dienen Flächen und Kurven im Tetraeder. Da es aber nicht möglich ist, direkt im Raum durch Konstruktion Punkte zu bestimmen, so müssen Projektionen der Punkte oder Kurven im Tetraederraum auf Ebenen zu allen Konstruktionen, die Rechnungen ersetzen sollen, herangezogen werden.

Projiziert man einen Punkt des Tetraederraumes senkrecht auf eine Tetraederebene, so können drei Koordinaten des projizierten

Punktes auf der Ebene des betreffenden gleichseitigen Dreiecks abgelesen werden. Um auch die vierte Koordinate zur Darstellung zu bringen, muß man eine zweite Projektion des Punktes auf eine zweite Tetraederebene zu Hilfe nehmen. In Fig. 296 sind die Punkte L und L' senkrechte Projektionen eines Punktes im Tetraederraume auf zwei Tetraederebenen, die nach Ausführung der Projektion in eine Ebene geklappt sind. Man kann also einen Punkt im Tetraederraume durch zwei Punkte der Ebene darstellen. Wenn die vier Konzentrationen x , y , z und $1 - (x + y + z)$ der quaternären Mischung bekannt sind, so können auf zwei Tetraederebenen mit gemeinsamer Kante, die Koordinaten beider Punkte L und L' wie die einer ternären Mischung dargestellt werden. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, durch geometrische Konstruktionen folgende Aufgaben zu lösen. Zur Feststellung der Zusammensetzung von Kristallarten, die in quaternären Mischungen auftreten, und zur Kontrolle der Analysenresultate kann man mit *Schreinemakers*¹⁾ in einer Weise verfahren, die ganz analog der Restmethode von *Schreinemakers* bei der Feststellung der Zusammensetzung von Kristallarten des Dreistoffsystems ist (S. 247).

a) Die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung sei durch die Punkte L und L' (Fig. 296) gegeben, die eines Gemenges der betreffenden Kristallart und seiner gesättigten Lösung durch die Punkte R und R' . Durch die diesen Punkten entsprechenden beiden Raumpunkte geht eine Gerade. Wenn die Kristallart nur die drei Komponenten B , C und D enthält, so muß die Raumgerade die Tetraederebene BCD schneiden, die in Fig. 296 mit $B''CD$ bezeichnet ist. Die beiden Geraden LR und $L'R'$ müssen die Dreieckseiten BD und CD in Punkten schneiden, die dem B - und C -Gehalt der ternären Kristallart entsprechen. Die Strecke DS entspricht also dem B - und die Strecke DS' dem C -Gehalt. Trägt man DS von D aus auf DB'' ab und legt durch S'' eine Parallele zu CD und durch S' eine solche zu DB'' , so gibt der Punkt S''' die Zusammensetzung der ternären Verbindung. $S''D$ entspricht dem B -Gehalt, $S'D$ dem C -Gehalt und $1 - S'D - S''D$ dem D -Gehalt.

b) Wenn die Kristallart nur zwei Komponenten enthält, z. B. D und C , dann liegt die Raumgerade, auf der die beiden Punkte im Tetraederraume liegen, auf einer Ebene, die durch die Tetraederkante DC geht. Denn in der gesättigten Lösung und der binären Kristallart sind C und D in demselben Verhältnis vorhanden. Von den Geraden, die durch die beiden projizierten Punkte gehen, wird die eine $L'R'$ CD schneiden, die andere LR durch den Punkt D gehen. Die Kristallart enthält

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 665, 1907.

dann $S'D$ der Komponente C und $1 - S'D$ der Komponente D . Da die Lage von $L'R'$ durch ein Konzentrationspaar zweier Komponenten bestimmt ist, so braucht man nur die Konzentrationen von A und C in der gesättigten Lösung und in ihrem Gemenge mit der binären Kristallart zu kennen.

c) Wenn die Kristallart alle vier Komponenten enthält, dann müssen für zwei verschiedene gesättigte Lösungen L_1 und L_2 und ihre Gemenge R_1 und R_2 mit der quaternären Kristallart die Zusammensetzungen bekannt sein. Die Geraden durch die Projektionspunkte L'_1 und R'_1 , sowie L'_2 und R'_2 müssen sich dann auf der Ebene des gleichseitigen Dreiecks schneiden und dasselbe gilt für die Geraden durch die Projektionspunkte auf die zweite Tetraederebene.

Man kann das Tetraeder auch auf eine Ebene parallel zu zwei Tetraederkanten projizieren, und hat hierbei den Vorteil, jede quaternäre Mischung durch zwei Koordinaten zur Darstellung bringen zu können, sofern die Lage der betreffenden Ebene im Tetraeder bekannt ist. Bei dieser Art der Projektion bilden vier Tetraederkanten das Quadrat $ADBC$ und zwei Tetraederkanten seine Diagonalen AB und DC (Fig. 297). Legt man durch einen Punkt P im Tetraeder eine Ebene parallel der Projektionsebene, so bilden ihre Durchschnittslinien mit den Tetraederebenen in der Projektion das Rechteck $A'B'C'D'$. Die Abstände des Punktes P von den Seiten des Rechtecks sind die Konzentrationen der vier Komponenten a, b, c und d . Aus der Fig. 297 ist ersichtlich, daß

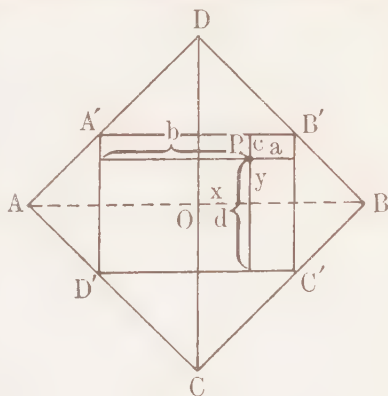


Fig. 297.

$$b - x = \frac{a + b}{2} \quad \text{und} \quad d - y = \frac{c + d}{2},$$

daß also

$$x = \frac{1}{2} (b - a) \quad \text{und} \quad y = \frac{1}{2} (d - c)$$

ist.

Zur Darstellung des Punktes P in dieser Projektion kann man sich also der rechtwinkligen Koordinaten x und y bedienen. In welchen der vier Quadranten der Punkt P fällt, hängt von dem Vorzeichen von x und y ab.

1. Die Gleichgewichte zwischen Flüssigkeiten und Kristallarten bei konstanter Temperatur und unveränderlichem Druck.

a) Die Löslichkeit der Kristalle einer Komponente in den Mischungen von drei Flüssigkeiten.

Die drei Flüssigkeiten entsprechen den drei Tetraederecken AMW (Fig. 298), die kristallisierte Komponente sei S . Die Zusammensetzungen der binären an S gesättigten Lösungen sind gegeben durch a , m und w , die der ternären durch Punkte der Kurven am , mw und wa , und die der quaternären durch Punkte der Fläche amw . Ein Gemenge der vier Stoffe von der Zusammensetzung des Punktes t spaltet sich nach der Hebelbeziehung in S -Kristalle und die an S gesättigte Lösung r . Der Raum $amwAMW$ ist der der ungesättigten Lösungen.

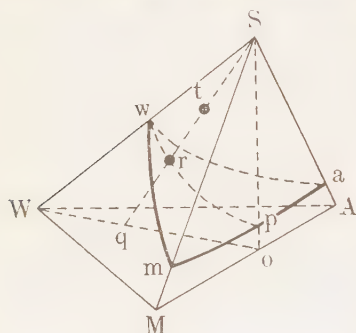


Fig. 298.

Wenn die Zusammensetzungen der binären gesättigten Lösungen a , m und w bekannt sind, so gibt die durch diese Punkte gelegte Ebene die erste Annäherung an die quaternäre Löslichkeitsfläche. Wenige Bestimmungen von Punkten der Löslichkeitskurven geben eine zweite Annäherung und die einiger Punkte zweier oder dreier

Schnitte von der Art des Schnittes wp durch die Löslichkeitsfläche die dritte Annäherung. Die Punkte dieser Schnitte durch die Löslichkeitskurve sind besonders bequem zu bestimmen, weil die betreffenden flüssigen Mischungen aus einer Mischung von A und M durch sukzessiven Zusatz von W leicht herzustellen sind.

b) Die Löslichkeit zweier Kristallarten in den Mischungen zweier Flüssigkeiten.

Z und U seien die beiden Kristallarten, W und A die beiden Flüssigkeiten. Bei Temperaturen unterhalb der eutektischen von Z und U , werden sich die beiden Löslichkeitskurven ww'' und $w'w''$ von Z und U in der einen Flüssigkeit W schneiden (Fig. 299), und dasselbe gilt für die beiden Löslichkeitskurven aa'' und $a'a''$ von Z und U in der Flüssigkeit A . Mit steigender Temperatur rücken diese beiden Kurven dann näher zur Geraden ZU und bei der eutektischen Temperatur von Z und U schneiden sie sich und die Gerade ZU in ein und demselben Punkte. Bei höheren Temperaturen liegt zwischen den beiden Schnittpunkten der beiden Löslichkeitskurven ein Stück der Geraden

ZU. Bei diesen Temperaturen hat jede der beiden Kristallarten eine quaternäre Löslichkeitsfläche wie die Kristallart *S* in Fig. 298. Bei einer Temperatur unterhalb der eutektischen von *Z* und *U* schneiden sich die Löslichkeitskurven der beiden Kristallarten in jeder der beiden Flüssigkeiten. Durch diese Schnittpunkte *w''* und *a''* geht durch den Tetraederraum die Kurve der doppelt gesättigten quaternären Lösungen. *waa''w''* ist die Löslichkeitsfläche von *Z*, *w'a'a''w''* die von *U*. Es sind vier Zustandsräume zu unterscheiden: Der Raum der ungesättigten Lösungen, der zwischen *WA* und den beiden Löslichkeitsflächen liegt, die beiden Räume der einfach gesättigten Lösungen, in denen die betreffende Gemenge sich in eine Kristallart und eine gesättigte Lösung spalten, und der Raum doppelt gesättigter Lösungen, der zwischen jenen beiden Räumen und der Kante *ZU* liegt. Die Form und Lage der beiden Löslichkeitsflächen und ihrer Schnittlinie kann durch Bestimmung der Löslichkeitskurven von Schnittebenen durch die Kante *ZU* ermittelt werden.

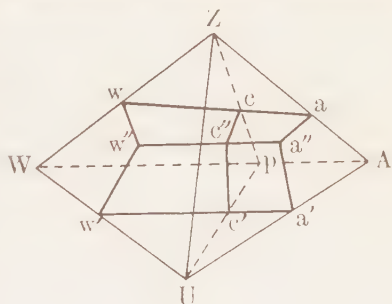


Fig. 299.

c) Die Löslichkeit dreier Kristallarten in einer Flüssigkeit.

In Fig. 300 bezeichnen *A*, *B* und *C* die drei Kristallarten, *W* die Flüssigkeit. Die drei Flächen *bqsp*, *aqsr* und *crsp* geben die an je einer Kristallart *B*, *A* oder *C* gesättigten Lösungen an, die Linien *ps*, *qs* und *rs* die doppelt gesättigten Lösungen, und der Punkt *s* die dreifach gesättigte Lösung. Die Zustandsräume sind folgende: Ein Zustandsraum ungesättigter Lösungen, drei Zustandsräume einfach gesättigter Lösungen, drei Zustandsräume doppelt gesättigter Lösungen und ein Zustandsraum der dreifach gesättigten Lösung.

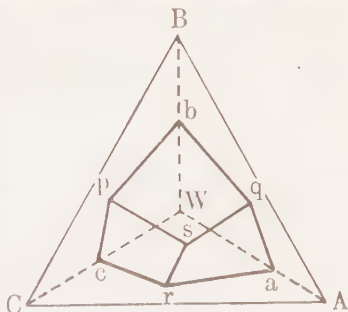


Fig. 300.

2. Das Verhalten von vier Kristallarten zueinander bei konstantem Druck und variabler Temperatur.

Bei der Temperatur des eutektischen Punktes spaltet sich eine Schmelze bei Wärmeentziehung in vier Kristallarten. Denkt man sich

den Zusammensetzungspunkt der Schmelze im Tetraederraum und die vier Kristallarten an den Ecken des Tetraeders, so sind die Konoden die vier Verbindungsgeraden des Punktes der Schmelze mit den vier Tetraederecken.

Wenn die genaue Zusammensetzung des Gemenges der vier Kristallarten der der eutektischen Schmelze entspricht, so schmilzt die ganze Masse bei der eutektischen Temperatur. Bei einer höheren Temperatur werden vier Vierphasengleichgewichte bestehen. Je eine Schmelze ist mit je drei Kristallarten im Gleichgewicht, die Zusammensetzungen der vier Schmelzen sind voneinander verschieden. Mit steigender Temperatur nähern sich die Zusammensetzungen der vier Schmelzen den der vier ternären Eutektika. In Fig. 301 gibt der Punkt *e* die Zusammensetzung der eutektischen Schmelze an. Von ihm aus gehen vier Kurven nach den ternären eutektischen Punkten auf den vier Tetraederebenen. Diese Kurven

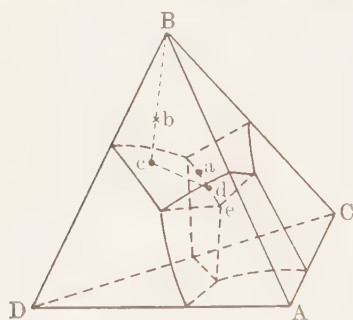


Fig. 301.

haben nicht die Bedeutung von Isothermen, sondern die Temperatur wächst mit der Entfernung des eutektischen Punktes auf ihnen. Diese Kurven würden entstehen, wenn man in einer Reihe von Tetraedern für verschiedene Temperaturen die Zusammensetzungspunkte der Schmelzen der Vierphasengleichgewichte markiert und dann diese ineinander stellt. Man kann sie auch als Schmelz- oder

Kristallisationsbahnen unter beständiger Änderung der Temperatur der Schmelze auffassen. Hält man an dieser Auffassung fest, so kann man aus dem Modell folgendes ablesen. Das Schmelzen eines Kristallgemenges von der Zusammensetzung *a* beginnt bei der Temperatur des eutektischen Punktes *e* unter Bildung einer Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *e*, dann schmilzt ein ternäres Gemenge der drei Kristallarten *B*, *Z* und *D*, wobei sich die Zusammensetzung der Schmelze von *e* bis *a* ändert, und wenn die Temperatur des Punktes *a* erreicht ist, so ist alles geschmolzen. Der umgekehrte Vorgang vollzieht sich bei der Abkühlung.

Ein zweites Beispiel der Anwendung des Modells ist folgendes. Gegeben ist eine Schmelze der Zusammensetzung des Punktes *b* und gefragt ist nach der Kristallisationsbahn. Der Punkt *b* liegt in dem Zustandsraum, in dem *B*-Kristalle mit quaternären Schmelzen im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen sind. Kühlt man die Schmelze *b* ab, so beginnt bei einer bestimmten Temperatur die Aus-

scheidung von *B*-Kristallen, dadurch ändert sich ihre Zusammensetzung auf einer Geraden, die durch die Punkte *B* und *b* geht, bis im Punkte *c* die Ausscheidung von *D*-Kristallen beginnt. Dann scheiden sich gleichzeitig *B*- und *D*-Kristalle aus und die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich auf der Raumkurve *cd*, welche die Schnittlinie einer Ebene ist, die durch die Kante *DB* und den Punkt *b* geht. Ist die Temperatur des Punktes *d* erreicht, so beginnt die Ausscheidung der *C*-Kristalle und die Zusammensetzung der Schmelze bewegt sich zum Punkte *e* hin unter Ausscheidung von *B*, *C* und *D*. Schließlich kommt, wenn die Temperatur des Punktes *e* erreicht ist, die Kristallart *A* hinzu, und die Schmelze *e* kristallisiert als quaternäres Eutektikum.

Auf Grund von Abkühlungskurven von Schmelzen der Schnittlinien von Schnittebenen des Tetraeders können Schnittdiagramme wie bei den Dreistoffsystemen zusammengestellt werden. Auf diesen Abkühlungskurven werden sich im allgemeinen drei Verzögerungen und ein eutektischer Haltepunkt finden. Gelangt eine Schmelze nach der Ausscheidung einer Kristallart direkt auf eine Kurve der Vierphasengleichgewichte, so fehlt die zweite Verzögerung und gelangt sie nach Ausscheidung der ersten Kristallart direkt in den eutektischen Punkt, so hat sie nur eine Verzögerung durch den Beginn der Kristallisation und den eutektischen Haltepunkt. Die Temperatur des eutektischen Punktes ist für alle Schmelzen dieselbe, sie kann den Abkühlungskurven entnommen werden, die Zusammensetzung der eutektischen Schmelze ist aber unbekannt. Die Zusammensetzungen, bei denen der binären Kristallisation die ternäre folgt, sind den Schnittdiagrammen zu entnehmen und auf zwei Tetraederebenen mit gemeinsamer Kante einzutragen. Die Kurven durch diese Punkte, die projizierten Kurven der Vierphasengleichgewichte schneiden sich bei der eutektischen Zusammensetzung. Ferner schneiden sich auch die Geraden, welche durch die Punkte der Schmelzen gehen, in denen der primären Kristallisation die eutektische folgt, im eutektischen Punkt.

In dieser Weise haben *Paravano* und *Sivorich*¹⁾ die Zusammensetzung des Eutektikums von Pb, Cd, Bi und Sn zu 27,3 Proz. Pb, 10,1 Proz. Cd, 49,5 Proz. Bi und 13,1 Proz. Sn (Gewichtsprozente) und den Schmelzpunkt zu 70° bestimmt.

3. Verbindungen in Vierstoffsystemen.

Treten binäre oder ternäre Verbindungen auf, so schiebt sich zwischen die vier Zustandsräume der vier Kristallarten (Fig. 301) noch für jede Verbindung ein Zustandsraum. Im ersten Falle gehen

¹⁾ Gazz. chim. 42, 1—88, 1911.

die Konoden der quaternären Schmelzen, die mit der Verbindung im Gleichgewicht sind, zu einem Punkt einer Tetraederkante, im zweiten Falle zu einem Punkt einer Tetraederebene.

Die Löslichkeitsfläche einer kongruent schmelzenden quaternären Verbindung ist in der Nähe ihres Schmelzpunktes eine in sich geschlossene Fläche. Bei einer tieferen Temperatur wird sie von den Löslichkeitsflächen der Komponenten und der binären oder ternären Verbindungen geschnitten werden; denn das Auftreten einer quaternären Verbindung ohne das Auftreten von Verbindungen niedriger Ordnung ist sehr unwahrscheinlich.

Betreffs der Reaktionen, die sich in Vier- und Fünfphasengleichgewichten bei Temperaturänderung abspielen, gelten Schemata, die analog denen in den Drei- und Vierphasengleichgewichten der Dreistoffsysteme sind¹⁾.

4. Mischkristalle in Vierstoffsystemen.

a) Wenn die vier Komponenten im anisotropen Zustande lückenlos miteinander mischbar sind, so werden bei konstanter Temperatur die Gleichgewichte der Mischkristalle mit ihren Schmelzen durch zwei Flächen beschrieben, denen noch die Konoden zuzufügen sind, welche die Zusammensetzungspunkte der Mischkristalle mit denen ihrer Schmelzen verbinden. Die Abstände beider Flächen werden nicht erheblich sein. Die Lage und Form der beiden Flächen wird von der Lage der Schmelzpunkte der vier Komponenten und der Form der Schmelzkurven der binären und ternären Systeme im besonderen Maße abhängen.

b) Wenn drei der Komponenten *A*, *B* und *C* sich lückenlos als Kristalle mischen, während die vierte *D* von den Mischkristallen nicht aufgenommen wird, dann gibt es für eine gewisse konstante Temperatur ebenfalls zwei Flächen, auf denen die Zusammensetzungen der Mischkristalle und der mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Schmelzen liegen. Aber diese beiden Flächen verschieben sich bei Temperaturänderung nicht über den ganzen Tetraederraum, sondern die Fläche der Mischkristalle verschiebt sich nur bis zu einer bestimmten Grenzfläche (Fig. 302), bei

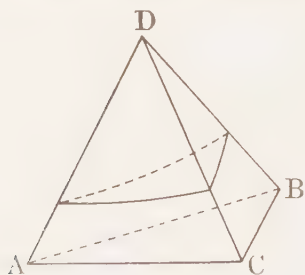


Fig. 302.

deren Temperaturen gleichzeitig die Komponente *D* und ein Mischkristall sich ausscheiden, der seine Zusammensetzung in einem

¹⁾ H. E. Boeke, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 98, 207, 1916.

Temperaturintervall ändert. Diese Fläche geht durch die eutektischen Punkte der Zweistoffsysteme und durch die Linien der Zweiphasengleichgewichte der Dreistoffsysteme. Die Schmelzen, die *D*-reicher sind als die Punkte dieser Fläche, scheiden zuerst *D*-Kristalle aus, und schließlich, wenn ihre Zusammensetzung gleich einem der Punkte der Grenzfläche geworden ist, auch Mischkristalle, die dann unter Änderung ihrer Zusammensetzung zugleich mit der *D*-Komponente in einem Temperaturintervall kristallisieren.

c) Gibt es eine binäre Mischkristallreihe der Komponenten *A* und *B*, während diese Mischkristalle die Komponenten *C* und *D* nicht aufzunehmen vermögen, so muß es für diese Mischkristallreihe zwei der soeben beschriebenen Grenzflächen im Tetraederraum geben, und außerdem noch eine dritte Fläche, welche die Zusammensetzungen der Schmelzen ergibt, die mit *C*- und *D*-Kristallen im Gleichgewicht sind (Fig. 303). Diese drei Flächen schneiden sich in einer Kurve, von der aus Konoden zur Kante *AB* und zu den Ecken *C* und *D* gehen.

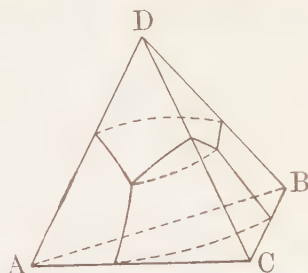


Fig. 303.

5. Beispiele für Gleichgewichte in quaternären Systemen bei konstanter Temperatur.

a) NaCl , Na_2SO_4 , Wasser und Alkohol¹⁾.

In Fig. 304 sind die Löslichkeitsfläche Z_0 des wasserfreien Na_2SO_4 in NaCl -haltigen Alkohol-Wasser-Mischungen, die Löslichkeitsfläche des NaCl und die des Glaubersalzes Z_{10} bei 15° im Tetraederraum dargestellt. Die Zusammensetzungen der binären gesättigten Lösungen sind durch die Punkte *h*, *g*, *d* und *a* angegeben. Die Lösung *a* ist an $Z_{10} = \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ gesättigt. Die Löslichkeiten von Z_{10} in NaCl -Lösungen sind durch die Kurve *ab* gegeben und die von NaCl in Na_2SO_4 -Lösungen durch die Kurve *db*. Auf die entsprechenden alkoholischen Lösungen beziehen sich die Löslichkeitskurve des wasserfreien Na_2SO_4 *hf* und die des NaCl *gf*. Die Löslichkeitskurve von Na_2SO_4 in Alkohol-Wasser-Mischungen ist *he*, die seines Hydrates ist *ae* und die des NaCl ist *dg*. Die Raumkurve *bc* bezieht sich auf die doppelt an Z_{10} und an NaCl gesättigten, Alkohol enthaltenden Lösungen, *cf* auf die doppelt an NaCl und Na_2SO_4 gesättigten Lösungen und *ce* auf die

¹⁾ Schreinemakers und de Baat, Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 551, 1909.

doppelt an Z_{10} und Na_2SO_4 gesättigten Lösungen. Der Punkt c gibt die dreifach gesättigte Lösung an. Da bei $32,5^\circ$ das $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ sich in Na_2SO_4 und eine an diesem gesättigte Lösung spaltet, so kann oberhalb dieser Temperatur eine Löslichkeitsfläche des Hydrates nicht mehr existieren. Bei Temperaturen zwischen 15 und $32,5^\circ$ wird sich also bei steigender Temperatur die Löslichkeitsfläche des anhydriischen Salzes Z_0 auf Kosten der Löslichkeitsfläche des Hydrates Z_{10} vergrößern.

Mit Hilfe des Modells Fig. 304 können eine Reihe von Fragen beantwortet werden. In welchen Alkoholwassermischungen ist bei

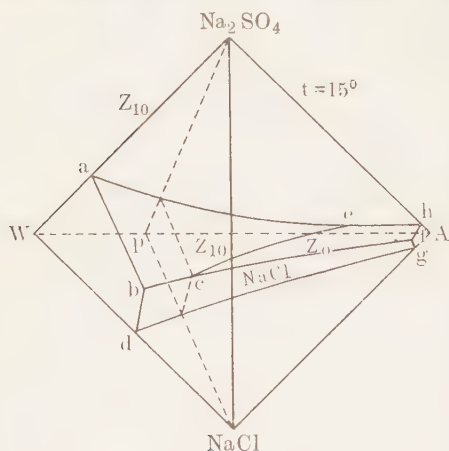


Fig. 304.

Zusatz von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ und NaCl in solchen Mengen, daß ein Teil der Salze ungelöst bleibt, das Hydrat noch beständig? Legt man durch die Kante $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl}$ und den Punkt c eine Ebene, so ersieht man, daß unter allen Alkohol—Wasser-Mischungen, die weniger Alkohol als der Punkt p enthalten, das Hydrat beständig ist, während es in Mischungen, die alkoholreicher sind, wenigstens zum Teil sich spalten wird, und daß bei Alkoholgehalten, die größer sind als der Alkoholgehalt,

der dem Schnittpunkt der durch den Punkt e und dieselbe Tetraederkante gelegten Ebene mit der $W\text{—}A$ -Kante entspricht, das Hydrat neben der gesättigten Lösung überhaupt nicht mehr existieren kann. Fügt man ferner zu einer ungesättigten Lösung beider Salze in Wasser Alkohol, so kann man aus dem Modell entnehmen, welches der drei Salze sich ausscheiden wird. Man braucht nur den Punkt der ungesättigten Lösung durch eine Gerade mit der Alkoholecke zu verbinden und zu ermitteln, welche der drei Sättigungsflächen von der Geraden geschnitten wird.

b) Lithiumsulfat, Ammoniumsulfat, Alkohol und Wasser¹⁾.

In Fig. 305 sind die Löslichkeitskurven des $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ed , des Doppelsalzes $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ db und des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ba in den

¹⁾ Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 642, 1907.

wässrigen Lösungen beider Sulfate dargestellt. Der Punkt *Z* entspricht dem $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; das anhydrierte Salz ist in allen Wasser-Alkohol-Gemischen unbeständig.

Die Tetraëderkanten *LiAm* und *AW* sind in der Zeichnung fortgelassen. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes *D* liegt im Schnittpunkt einer Ebene durch die Kante *AW* und den Punkt *c* mit der Kante *LiAm*. Von den Löslichkeitsflächen der drei Salze in den Dreistoffsystemen gehen Flächen zur Alkoholecke. Wegen der sehr geringen Löslichkeit der Salze in sehr wasserarmem Alkohol sind die Verhältnisse in dieser Ecke in unserem Modell nicht darstellbar.

In den ternären Systemen treten bei der Temperatur, auf die sich das Modell bezieht ($6,5^\circ$), keine Mischungslücken der flüssigen Mischungen auf, wohl aber in einem Teil der quaternären Systeme. Die Fläche L_1L_2 gibt die Zusammensetzungen von je zwei flüssigen Schichten an, die miteinander im Gleichgewicht sind. Die Konoden der beiden Teile dieser Flächen kreuzen ihre Schraffierung. In je einem Punkt der Kurve k_1k_2 werden durch Zusatz einer bestimmten Lösung von Alkohol in Wasser die beiden Schichten identisch. Die Fläche L_1L_2 schneidet die Flächen der am Doppelsalz gesättigten Lösungen und die der an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigten Lösungen. Punkte dieser Schnittkurven geben je zwei aneinander und an einem der beiden Salze gesättigten Lösungen. Die Punkte k_1 und k_2 sind dadurch ausgezeichnet, daß die beiden flüssigen Schichten in Gegenwart der Kristalle eines der beiden Salze identisch werden. Die Punkte b_1 und b_2 sind dadurch

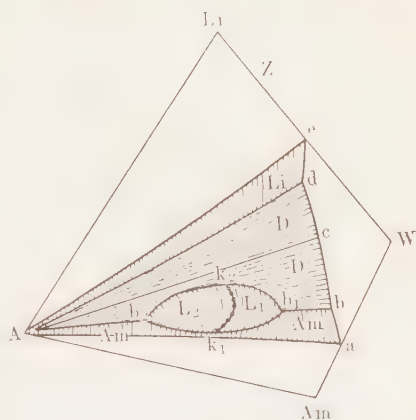


Fig. 305.

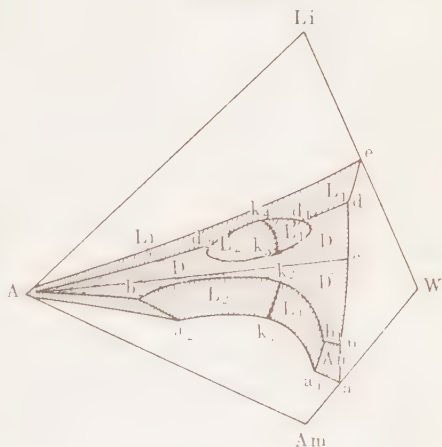


Fig. 306.

ausgezeichnet, daß neben den Kristallen des Doppelsalzes und denen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zwei flüssige Schichten bestehen.

Bei 30° (Fig. 306) hat sich die Löslichkeitsfläche der beiden flüssigen Schichten verschoben und die $AWAm$ -Ebene erreicht. Durch Zusatz

von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu gewissen Alkohol-Wassermischungen entstehen also bei 30° zwei flüssige Schichten, während sie bei $6,5^\circ$ noch nicht entstanden. Außerdem ist eine zweite Lücke in den Flüssigkeitsgemischen $L'_1 L'_2$ aufgetreten. Bei 50° haben sich die beiden Lücken ausgedehnt und vereinigt (Fig. 307).

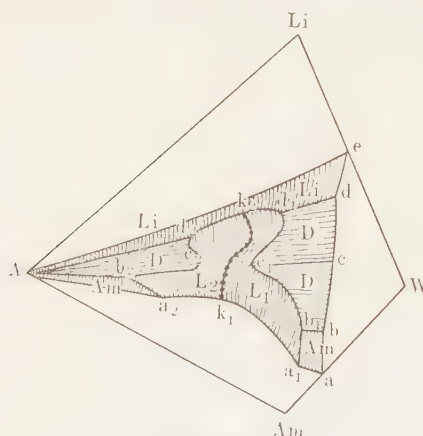


Fig. 307.

Auf die Darstellung der Zusammensetzung von Mischungen, die aus fünf und mehr Komponenten bestehen, wird hier nicht

eingegangen werden, da hierzu gewisse Kenntnisse der vieldimensionalen Geometrie gehören. *W. Eitel*¹⁾ hat in zwei sehr lesenswerten Aufsätzen die Methoden der vieldimensionalen Geometrie auf unsere Aufgaben angewandt. Experimentelle Untersuchungen an Systemen mit mehr als vier Komponenten sind bisher nicht ausgeführt. Jene Methoden sind aber für eine übersichtliche Darstellung der Zusammensetzung von Gesteinen von Bedeutung²⁾.

¹⁾ *W. Eitel*, Zeitschr. f. anorg. Chem. **100**, 95—142, 1917; **103**, 253, 1918.

²⁾ *H. E. Boeke*, N. Jahrb. f. Min. **2**, 109, 1916; *W. Eitel*, ebenda **42**, 173, 1919; **44**, 369, 1920; **45**, 275, 1921.

Die Anwendung des thermodynamischen Potentials auf die Gleichgewichte in heterogenen Systemen.

Das thermodynamische Potential ist eine Funktion der Konzentrationen der Komponenten in den Phasen, des Druckes und der Temperatur, die im System herrschen. Dasjenige System, dem der kleinere Wert des Potentials zukommt, ist das stabilere. Auf Grund dieses Satzes läßt sich beispielsweise entscheiden, ob eine Reihe homogener Mischungen oder ein Gemenge zweier flüssiger Schichten oder ein Gemenge mehrerer Kristallarten, oder ein solches, in dem auch Lösungen vorkommen, bei gegebenen Werten des Druckes, der Temperatur und der Zusammensetzung stabil sind.

In einem mechanischen System ist die Arbeit, welche durch eine Massenverschiebung in einem Kraftfeld hervorgebracht wird, gleich der betreffenden Masse mal der Differenz ihrer Potentiale vor und nach der Verschiebung. Um den Betrag dieser Arbeit ändert sich die potentielle Energie des Systems. In Analogie mit mechanischen Systemen hat man die Funktion, mit der die bei Phasenreaktionen umgesetzte Masse zu multiplizieren ist, um die entsprechende Energieänderung zu erhalten, das thermodynamische Potential genannt.

Die beiden Hauptsätze der Thermodynamik führen zu einer Gleichung, in der die Energieänderung eines Systems als Funktion des Volumens und der Entropie dargestellt ist. Als unabhängige Variable sind diese Größen zu unbequem für die Anwendung, daher transformiert man diese Funktion auf andere unabhängige Variable. Da der Druck und die Temperatur viel leichter der Bestimmung zugänglich sind, werden die Energieänderungen eines Systems in Abhängigkeit von diesen Variablen dargestellt. Man gelangt so zu einer Funktion ζ , die für die Einstoffsysteme nur vom Druck und der Temperatur abhängt, für Mehrstoffsysteme außerdem noch von den Konzentrationen in den Phasen.

A. Die Ableitung der ξ -Funktion.

1. Wärme, Energie und Arbeit.

Der Masseneinheit eines Stoffes wird zu einer Temperaturerhöhung um dT die Wärmemenge dQ zugeführt, diese wird verbraucht zur Erhöhung des Energieinhaltes um dE und zur Leistung der äußeren Arbeit $dA = p dv$. Also ist:

$$dQ = dE + dA = dE + p dv. \quad (1)$$

Die Größen E und A unterscheiden sich voneinander bezüglich ihrer Abhängigkeit von den bei der Erwärmung sich ändernden Größen p , v und T wesentlich. E ist nur von Anfangs- und Endzuständen des Körpers abhängig, oder es existieren ganz bestimmte Funktionen $E = f(p, T)$ oder $E = \varphi(v, T)$, denen bestimmte Flächen über der p, T -Ebene oder der v, T -Ebene entsprechen; dementsprechend bezeichnet man dE als vollständiges Differential. E verhält sich bezüglich seiner Abhängigkeit von p und T ähnlich dem Volumen, das ebenfalls durch die Anfangswerte von p und T und ihre Endwerte eindeutig bestimmt ist, und nicht vom Wege abhängt, auf dem der Endwert erreicht wird.

Ganz anders verhält sich die Arbeit. Gibt die Kurve in Fig. 308 die Abhängigkeit von p und v bei unveränderlicher Temperatur an, so ist die bei der Volumenvergrößerung von v_1 bis v_2 geleistete Arbeit gleich dem Flächenstücke $v_1 p_1 p_2 v_2$ und gleich $A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$. Ändert

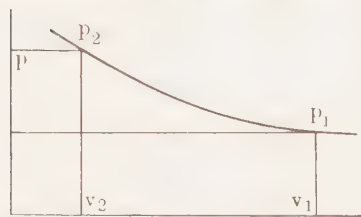


Fig. 308.

sich die durch die Punkte p_1 und p_2 gehende Kurve, so ändert sich damit auch der Inhalt jener Fläche. A ist also abhängig vom Wege, auf dem sich p und v während der Erwärmung ändern. Daher gibt es für die Masseneinheit eines Stoffes nicht eine bestimmte Arbeitsfläche, da $A = f(p, T)$ oder $A = \varphi(v, T)$, nur dann einen bestimmten Wert haben, wenn die Änderung von v mit p während der Erwärmung bestimmt ist.

Da diese Änderung willkürlich beeinflußt werden kann, beispielsweise während der Erwärmung p oder v unveränderlich erhalten werden können, so gibt es für die Masseneinheit desselben Stoffes unübersehbar viele Arbeitsflächen. Da der Wert der Arbeit nur dann ein bestimmter ist, wenn der Weg, auf dem p und v sich während der Erwärmung ändern, bekannt ist, so gilt dasselbe auch für die zugeführte Wärmemenge Q , oder dQ ist kein vollständiges Differential.

Nun lehrt die Mathematik, daß es für solche Funktionen wie Q einen Faktor geben kann, durch den ihre sonst unbestimmten Differentiale vollständige werden, durch den diese sonst vieldeutigen Funktionen eindeutig werden. Der zweite Hauptsatz bestimmt diesen integrierenden Faktor zu $1/T$. Obwohl $\int_{T_1}^{T_2} dQ$ einen ganz unbestimmten

Wert hat, hat $\int_{T_1}^{T_2} dQ/T$ einen ganz bestimmten Wert, und den Werten dieser Summe entspricht daher eine ganz bestimmte Fläche über der v - T -Ebene. Wenn das der Fall ist, so muß bei einem Kreisprozeß, dem die Masseneinheit eines beliebigen Stoffes unterworfen wird, der Anfangswert Q_1/T_1 gleich sein dem Endwert Q_2/T_2 , da bei diesem Kreisprozeß die Anfangs- und Endwerte einander gleich sind, was für eindeutige Funktionen zutrifft. Es ist also zu beweisen, daß allgemein:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2)$$

Diesen Beweis hat *R. Clausius* mit Hilfe des Kreisprozesses von *Carnot* in folgender Weise geführt.

Bei isothermer Ausdehnung bei T_1 wird aufgenommen die Wärme Q_1 , es wird die Arbeit $ABGE$ (Fig. 309) geleistet und der Energieinhalt des Stoffes ändert sich von E_1 auf E_2 . Nach der Gleichung (1) ist

$$Q_1 = a \times ABGE + E_2 - E_1.$$

Bei der adiabatischen Ausdehnung des Stoffes, wobei die Temperatur von T_1 auf T_2 sinkt, wird keine Wärme aufgenommen oder abgegeben, nur der Energieinhalt ändert sich und Arbeit wird geleistet:

$$Q = 0 = a \times BCHG + E_3 - E_2.$$

Nun folgt eine isotherme Volumenverkleinerung bei T_2 ; für diese gilt:

$$Q_2 = a \times DCHF + E_3 - E_4.$$

Schließlich wird adiabatisch komprimiert, wobei das Anfangsvolumen sich wieder herstellt:

$$Q = 0 = a \times ADFE + E_4 - E_1.$$

Durch Ausprobieren wird es sich immer so einrichten lassen, daß der Kreisprozeß sich schließt. a ist der Faktor, der die Arbeit, gemessen an einem Arbeitsmaß, auf ein kalorische reduziert. Addiert

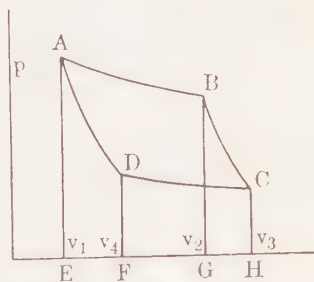


Fig. 309.

man die ersten beiden Gleichungen und zieht von ihnen die beiden letzten ab, so folgt:

$$Q_1 - Q_2 = a \times ABCD.$$

Das Verhältniß der in Arbeit verwandelten Wärme $Q_1 - Q_2$ zu der beim ersten isothermen Prozeß vom Stoff abgegebenen Q_1 nennt man den Wirkungsgrad des Kreisprozesses. Dieser Wirkungsgrad muß von der Natur des Stoffes, an dem der Kreisprozeß vollzogen wird, unabhängig sein, weil man sonst mittels zweier Maschinen, welche mit zwei verschiedenen Körpern arbeitend, in entgegengesetzter Richtung Kreisprozesse zwischen gleichen Temperaturen bei gleicher Wärmefaufnahme und -abgabe vollziehen, Arbeit ohne Wärmeübergang von höherer zu tieferer Temperatur gewinnen könnte.

Der Wirkungsgrad für ein ideales Gas kann angegeben werden, und da dieser Wirkungsgrad von der Natur des Stoffes unabhängig ist, so gilt er allgemein.

Für die adiabatischen Kurven eines idealen Gases gilt $Tv^{k-1} = \text{const.}$, also für die Adiabate AD : $T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_4^{k-1}$ und für die Adiabate BC : $T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}$. Durch Division dieser beiden Gleichungen folgt:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

Bei einem idealen Gase ist die bei isothermer Volumenänderung entstehende Arbeit gleich der aufgenommenen oder abgegebenen Arbeit, also:

$$Q_1 = a R T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{und} \quad Q_2 = a R T_2 \ln \frac{v_3}{v_4} = a R T_2 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Setzt man diese Werte in den Wirkungswert des Kreisprozesses ein, so ergibt sich:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln \frac{v_2}{v_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

oder

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{oder} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Für ideale Gase ist damit bewiesen, daß $1/T$ der integrierende Faktor von dQ ist und da $(Q_1 - Q_2)/Q_1$ von der Natur der Stoffe unabhängig ist, so gelten die letzten Gleichungen allgemein. Es gibt also eine bestimmte Funktion, die Entropie η , deren vollständiges Differential ist:

$$d\eta = \frac{dQ}{T}. \quad (3)$$

Den *Carnotschen* Kreisprozeß kann man in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen lassen. Vergrößert sich das Volumen des idealen Gases isotherm bei der höheren Temperatur T_1 , so leistet das Gas beim Kreisprozeß Arbeit, während Q_1 von T_1 auf T_2 und Q_2 von T_2 auf T_1 übergeht. Beim Kreisprozeß in umgekehrter Richtung werden die Wege auf der pv -Ebene in umgekehrter Richtung durchlaufen, aber am Gase wird Arbeit geleistet und Q_2 wird bei T_2 von Gasen aufgenommen und Q_1 bei T_1 abgegeben. Im ersten Fall entsteht Arbeit aus Wärme, während $Q_1 - Q_2$ von höherer auf tiefere Temperatur sinkt, im zweiten Falle wird durch die geleistete Arbeit $Q_1 - Q_2$ von tieferer auf höhere Temperatur gehoben. *Clausius* hat diese Erkenntnis dahin definiert: Wärme kann nicht „von selbst“ von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen. Auf Grundlage dieses Satzes hat er ferner bewiesen, daß der Wirkungsgrad $(Q_1 - Q_2)/Q_1$ von der Natur des Stoffes unabhängig ist. *Carnot* hat diesen Beweis in der Weise geführt, daß er annahm, ein Perpetuum mobile ist unmöglich. Dann aber muß der Wirkungsgrad von der Natur der Stoffe unabhängig sein, denn wenn dies nicht der Fall wäre, so ließe sich durch Benutzung zweier verschiedener Stoffe ein Perpetuum mobile konstruieren.

Jeder beliebige Kreisprozeß, dessen Bahn auf der vp -Ebene eine in sich geschlossene Kurve darstellt, läßt sich in viele *Carnotsche* Kreisprozesse zerlegen. Die Summe der Entropien dieser Teilprozesse muß, wenn es sich um einen Kreisprozeß handelt, gleich Null sein, also:

$$\int_{v_p}^{v_p} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{oder} \quad \int_{v_0 p_0}^{v_p} \frac{dQ}{T} = \eta_{v_p} - \eta_{v_0 p_0}.$$

Es gibt also über der vp -Ebene für einen bestimmten Stoff eine ganz bestimmte Entropiefläche.

2. Die Transformation der Gleichungen der beiden Hauptsätze.

Verbindet man die beiden Gleichungen (1) und (3), welche die beiden Hauptsätze wiedergeben, so ergibt sich:

$$dE = Td\eta - pdv, \quad (4)$$

die Differentialgleichung der Energiefläche mit den Variablen η und v . Diese Fläche ist der Ausgang der Betrachtungen von *J. W. Gibbs*¹⁾.

Die Energiefläche über der ηv -Ebene muß mit wachsendem η bei unveränderlichem v zu größeren E -Werten steigen und bei un-

1) Scientific papers, p. 2. London 1906.

veränderlichem η mit wachsendem v zu kleineren E -Werten fallen, und außerdem in beiden Schnitten konvex zur ηv -Ebene gekrümmt sein.

Denn aus Gleichung (4) ergibt sich:

$$\left(\frac{dE}{d\eta}\right)_v = T, \quad \left(\frac{d^2E}{d\eta^2}\right)_v = \frac{T}{C_v} \quad (5a \text{ u. } b)$$

$$\left(\frac{dE}{dv}\right)_\eta = -p, \quad \left(\frac{d^2E}{dv^2}\right)_\eta = -\left(\frac{dp}{dv}\right)_\eta \quad (6a \text{ u. } b)$$

In Fig. 310 sind in einem Punkte an die Fläche $E = f(\eta, v)$ zwei Tangenten in zwei Parallelebenen zur $E\eta$ -Ebene und zur $E v$ -Ebene gelegt. Die Tangente

in der Parallelebene zur $E\eta$ -Ebene bildet mit einer Parallelen zur η -Achse den Winkel α , so daß $\operatorname{tg} \alpha = T$, und die Tangente in der Parallelebene zur $E v$ -Ebene bildet mit einer Parallelen zur v -Achse den Winkel β , mithin $\operatorname{tg} \beta = -p$. In beiden Schnitten ist die E -Fläche konvex zur ηv -Ebene gekrümmt.

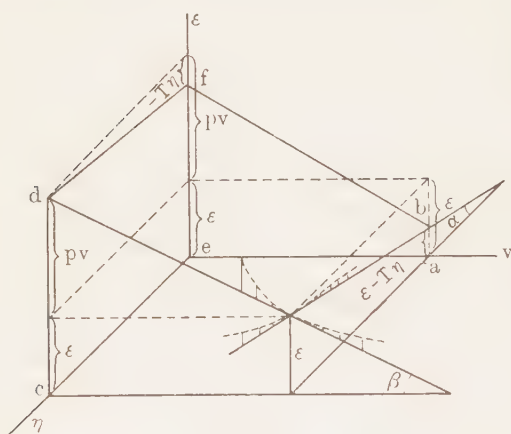


Fig. 310.

Der Abschnitt ab der ersten Tangente ist gleich $E - T\eta$, der Abschnitt cd der zweiten ist $E + pv$, und der Abschnitt der Tangentialebene auf der E -Achse ef ist gleich $E - T\eta + pv$. Zu einem Punkt der E -Fläche gehören je drei solcher Abschnitte und jene beiden Tangenten, welche die Werte von T und $-p$ für diesen Punkt angeben. Für diese Abschnitte hat Gibbs folgende Bezeichnungen eingeführt.

Unabhängige Variable

$$E - T\eta = \psi$$

v und T

$$E - T\eta + pv = \xi$$

p und T

$$E + pv = \chi$$

η und p .

Der Beobachtung am leichtesten zugänglich sind die beiden Variablen p und T , während die beiden unabhängigen Variablen der

1) Da $\left(\frac{d^2E}{d\eta^2}\right)_v = \left(\frac{dT}{d\eta}\right)_v$ und $\left(\frac{dT}{d\eta}\right)_v = T \left(\frac{dT}{dT}\right) = \frac{T}{C_v}$, so folgt aus diesen Gleichungen (5b).

E -Fläche, η und v , viel schwieriger zu ermitteln sind. Daher ist es erwünscht, die E -Fläche auf die Variablen p und T oder v und T zu transformieren. Das kann in folgender Weise ausgeführt werden.

Gegeben ist $dE = Td\eta - pdv$, und es soll die dieser Fläche entsprechende Funktion von T und v , also $f(T, v)$, gefunden werden. Bei dieser Transformation handelt es sich nur um eine Verschiebung der sonst unverändert bleibenden Schnitte durch die E -Fläche senkrecht zu ihrer v -Achse. Es soll also $dE = Td\eta - pdv$ übergehen in eine Gleichung $df(T, v) = (\quad)dT - pdv$, deren Wert in den Klammern noch zu bestimmen ist.

Wenn $df(T, v)$ ein vollständiges Differential, und beide Gleichungen erfüllt sein sollen, so ist durch diese Vorschriften das unbekannte Glied zu $-\eta dT$ bestimmt; denn nur dieser Wert macht $df(T, v)$ bei Verbindung beider Gleichungen zu einem vollständigen Differential. Dann ergibt sich:

$$df(T, v) = dE - (Td\eta + \eta dT) = dE - d(T\eta).$$

Diese Differentialgleichung entspricht der Integralgleichung:

$$f(T, v) = E - T\eta = \psi.$$

Transformiert man die E -Fläche in eine ihr entsprechende Fläche über der p, T -Ebene, so erhält man:

$$df_2(T, p) = dE - d(\eta T) + d(pv)$$

oder die integrierte Form:

$$f_1(T, p) = E - \eta T + pv = \xi.$$

Schließlich führt die Transformation der E -Fläche in eine Fläche über der p, v -Ebene zur Funktion:

$$E + pv = \chi.$$

Diese drei Transformationen führen zu besonders einfachen und übersichtlichen Resultaten, was von den sieben noch möglichen nicht gesagt werden kann. Man nennt daher jene drei Funktionen die charakteristischen. Ihnen kommt, wie wir sahen, eine besondere geometrische Bedeutung zu.

Für unsere Zwecke werden wir der ξ -Funktion den Vorzug geben, da bei ihrer Anwendung auch die geometrische Veranschaulichung am deutlichsten ist. Doch können alle Resultate, die mit Hilfe der ξ -Funktion abgeleitet werden können, auch mit Hilfe der ψ - oder E -Funktion erhalten werden.

3. Das thermodynamische Potential der Einstoffsysteme.

Findet in einem Einstoffsystem ein Massenumsatz (Verdampfung, Schmelzen usw.) statt, so ändert sich auch seine Energie. Diese Energieänderung wird gemessen durch das Produkt aus dem Betrage des Massenumsatzes dm mit einer Funktion μ , dem thermodynamischen Potential.

Für den Fall, daß ein Einstoffsystem heterogen wird, ist also der Gleichung (4) noch das Glied μdm zuzusetzen.

$$dE = Td\eta - pdv + \mu dm. \quad (7)$$

Hieraus folgt, daß $\mu = \left(\frac{dE}{dm}\right)_{\eta, v}$ ist. Wählt man zu unabhängigen Variablen T und p , so nimmt der Wert von μ eine andere Form an, da er dann durch die ξ -Funktion auszudrücken ist. Aus $\xi = E - T\eta + pv$ ergibt sich durch Differentiation:

$$d\xi = dE - Td\eta - \eta dT + pdv + vdp.$$

Verbindet man diese Gleichung mit der Gleichung (7), so folgt:

$$d\xi = -\eta dT + vdp + \mu dm.$$

Woraus für μ folgt:

$$\mu = \left(\frac{d\xi}{dm}\right)_{T, p} \quad (8)$$

Die Bedingungen des Zweiphasengleichgewichtes sind, daß die Werte von p und T in beiden Phasen dieselben sind, und daß für deren Potentiale dasselbe zutrifft, daß also:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{d\xi_1}{dm}\right)_{T, p} = \left(\frac{d\xi_2}{dm}\right)_{T, p} \quad (9)$$

Die Differentialquotienten $(d\xi/dm)_{T, p}$ sind die auf die Masseneinheit bezogenen ξ -Werte der beiden Phasen, und versteht man unter den ξ -Werten immer diese spezifischen Werte, so kann man als Gleichgewichtsbedingung auch schreiben:

$$\xi_1 = \xi_2. \quad (10)$$

Schneiden sich die ξ -Flächen zweier Phasen, so geben die p - und T -Werte der Projektion dieser räumlichen Schnittkurve auf die pT -Ebene den Verlauf der Gleichgewichtskurve jener beiden Phasen an. Dem Stabilitätswechsel der beiden Phasen beim Überschreiten der Gleichgewichtskurve entspricht eine Änderung der Größenbeziehung der beiden ξ -Werte.

In demselben Zustandspunkte hat die instabilere Phase den größeren ξ -Wert.

Dieser Satz ist eine andere Form des thermodynamischen Gleichgewichtsprinzips, das von *Gibbs* in folgender Weise formuliert wurde: Für das stabile Gleichgewicht eines isolierten Systems ist bei konstantem Volumen und konstanter Entropie der Energieinhalt ein minimaler. Diese Behauptung läßt sich zurzeit nur dadurch beweisen, daß die aus diesem Satz gezogenen Schlüsse mit der Erfahrung im Einklang stehen.

B. Anwendungen des thermodynamischen Potentials auf die Gleichgewichte in Einstoffsystemen.

1. Die Form der ξ -Flächen.

Differenziert man die Gleichung:

$$\xi = E - T\eta + pv$$

und verbindet die erhaltene Gleichung mit der Gleichung (4), so ergibt sich:

$$d\xi = -\eta dT + v dp.$$

Aus ihr folgen Ausdrücke für die Richtung und Krümmung der ξ -Isothermen und ξ -Isobaren:

$$\left(\frac{d\xi}{dp}\right)_T = v, \quad (11)$$

$$\left(\frac{d^2\xi}{dp^2}\right)_T = \left(\frac{dv}{dp}\right)_T \quad (12)$$

$$\left(\frac{d\xi}{dT}\right)_p = -\eta, \quad (13)$$

$$\left(\frac{d^2\xi}{dT^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad (14)$$

Die ξ -Isothermen steigen mit wachsendem Druck, da v für alle Phasen positiv ist, und krümmen sich konkav zur p -Achse, da $(dv/dp)_T$ in realisierbaren Zuständen immer negativ ist.

Die ξ -Isobaren fallen mit steigender Temperatur und krümmen sich konkav zur T -Achse.

2. Die Gleichung von Clausius-Clapeyron.

Die Gleichung von *Clausius-Clapeyron*, die wir S. 8 auf Grund eines umkehrbaren Kreisprozesses ableiteten, folgt jetzt in sehr einfacher

$$1) \left(\frac{d\eta}{dT}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dT}\right) = \frac{C_p}{T}.$$

Tripelpunkt, in dem der Kristall mit seinem Dampf und seiner Schmelze im Gleichgewicht ist, die beiden Beziehungen $v_2 \geq v_3$ gelten.

a) Wenn $v_2 > v_3$ ist, so muß dafür, daß sich die beiden ξ -Kurven außer beim Druck p_1 nochmals bei einem höheren Druck p_2 (Fig. 312) schneiden, die Vorbedingung

$$\frac{d_T^3 \xi_2}{d p^2} > \frac{d_T^3 \xi_3}{d p^2} \quad \text{oder} \quad \frac{d_T v_2}{d p} > \frac{d_T v_3}{d p}$$

erfüllt sein; denn wenn diese Bedingung nicht erfüllt wäre, dann würden die beiden ξ -Isothermen, die beim Gleichgewichtsdruck p_1 um den Winkel $v_2 - v_3$ divergieren, bei steigendem Druck immer stärker divergieren, da dann die ξ_3 -Isotherme sich stärker zur p -Achse krümmen würde als die ξ_2 -Isotherme; wenn aber jene Vorbedingung erfüllt ist, so wird mit wachsendem Druck die Divergenz der beiden ξ -Isothermen, die Differenz:

$$\frac{d \xi_2}{d p} - \frac{d \xi_3}{d p} = v_2 - v_3$$

abnehmen, und ein zweiter Gleichgewichtsdruck möglich werden.

Nun nähern sich aber mit steigendem Druck die Kompressibilitäten eines Kristalls und seiner Schmelze dem Nullwert, mit wachsendem Druck wird also die Krümmung der beiden ξ -Isothermen abnehmen, und dieselben werden mit wachsendem Druck immer geradliniger werden. Damit die beiden ξ -Isothermen nicht zu unendlich hohen Drucken hin divergieren, muß also noch die Bedingung erfüllt sein, daß die Differenz:

$$\frac{d \xi_2}{d p} - \frac{d \xi_3}{d p} = v_2 - v_3$$

bei einem endlichen Druck durch den Nullwert geht. Die Erfüllung dieser Bedingung ist aber auch hinreichend dafür, daß sich die beiden ξ -Isothermen nochmals bei einem Druck p_2 (Fig. 312) schneiden, daß bei Drucken, die größer sind als p_2 , die anisotrope Phase instabiler wird als die isotrope.

Würden sich die beiden ξ -Isothermen eines Kristalles und seiner Schmelze erst beim Druck $p = \infty$ schneiden, dann würde die Schmelzkurve sich asymptotisch einer maximalen Schmelztemperatur beim Drucke $p = \infty$ nähern. Diese Grenzform der Schmelzkurve würde ebenfalls kontinuierliche Übergänge von anisotropen zu isotropen Zuständen nicht zulassen. Sie würde einen Grenzfall der Schmelzkurve mit einer maximalen Schmelztemperatur darstellen, der dadurch ge-

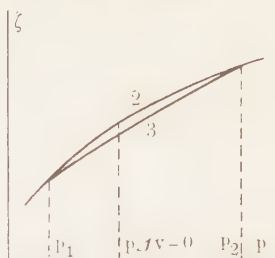


Fig. 312.

kennzeichnet ist, daß die maximale Schmelztemperatur bei unendlich hohem Druck liegt.

Für die Existenz von zwei Schmelzdrucken bei derselben Temperatur und damit auch für das Auftreten eines Maximums auf der Schmelzkurve müssen also zwei Bedingungen erfüllt sein:

Die Vorbedingung, daß die Kompressibilität des Kristalls kleiner ist als die seiner Schmelze, und die Hauptbedingung, daß die Volumendifferenz der Schmelze und des Kristalls bei einem endlichen Wert von p durch den Nullwert geht.

Die Vorbedingung ist, soweit die Erfahrung reicht, bei allen Stoffen erfüllt. Von der Hauptbedingung kann man aber zurzeit nur sagen, daß sie, der Extrapolation nach zu urteilen, erfüllt zu sein scheint.

b) Wenn $v_3 > v_2$ ist, und auch in diesem Fall die Bedingung:

$$\frac{d_T v_2}{d p} > \frac{d_T v_3}{d p}$$

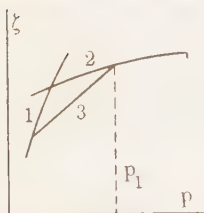


Fig. 313.

erfüllt ist, so werden, nachdem bei steigendem Druck die ξ -Isotherme des Kristalls 3 und seiner Schmelze 2 die ξ -Isotherme des Dampfes 1 geschnitten haben (Fig. 313), sich die ξ -Isothermen 2 und 3 nur einmal schneiden, denn dann wird bei Drucken über dem des Schnittpunktes p_1 die ξ_2 -Kurve sich stärker zur p -Achse krümmen als die ξ_3 -Kurve, wodurch ein zweites Sichschneiden der ξ_2 - und ξ_3 -Isothermen unmöglich wird.

5. Quantitative Bedingung für zwei Gleichgewichtsdrucke bei derselben Temperatur.

Mit Systemen, die aus Dampf und Flüssigkeit bestehen, kann man sich nicht realisierbare Kreisprozesse ausgeführt denken. Denkt man sich bei konstanter Temperatur den Druck und das Volumen der Flüssigkeit auf dem Wege $b f g e a g b$ (Fig. 314) geändert, so hat man mit ihr einen Kreisprozeß vollzogen. Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Summe aller Arbeiten bei einem isothermen Kreisprozeß gleich Null. Es muß also die Fläche $a e g$ gleich sein der Fläche $g f b$. Auch gilt, wie aus Fig. 314 ersichtlich, für die Arbeit beim Verdampfen der Flüssigkeit bei konstantem Druck $a b i k = p_1(v - v_b)$. Werden beim Verdampfen v und p auf der Kurve $b f g e a$ geändert, so

ist die betreffende Arbeit $\int_{v_a}^{v_b} p d v$. Da sich ein isothermer Kreisprozeß aus-

führen läßt, bei dem die Summe dieser beiden Arbeiten gleich Null ist, so

gilt die Gleichung $p_1(v_1 - v_2) = \int_{v_2}^{v_1} p dv$. Diese Gleichung von *Maxwell*

gilt für zwei Phasen, für die ein kontinuierlicher Übergang denkbar ist, also für zwei isotrope.

Wenn aber eine der Phasen oder beide anisotrop sind, so ist die Form des isothermen Kreisprozesses eine ganz andere. In Fig. 315

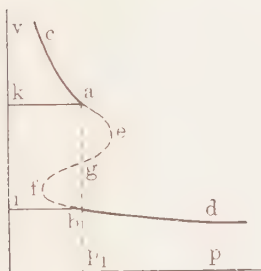


Fig. 314.

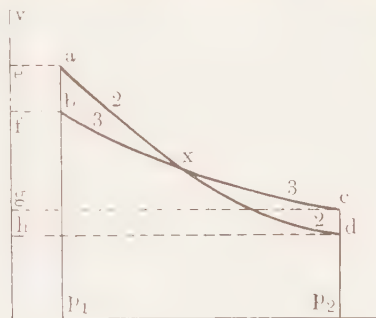


Fig. 315.

wird die Flüssigkeit vom Druck p_1 ihrer Schmelzkurve auf den Druck p_2 gebracht, der ebenfalls auf der Schmelzkurve liegt. Bei diesem Druck läßt man sie kristallisieren und erniedrigt den Druck von p_2 auf p_1 . Schließlich werden bei p_1 die Kristalle geschmolzen. Da die Summe der Arbeiten bei diesem isothermen Kreisprozeß gleich Null ist, so wird der Inhalt der Fläche abx gleich sein dem der Fläche cdx ¹⁾. Zu demselben Resultat gelangt man auch mit Hilfe der ξ -Funktion.

Es gelten die Gleichungen:

$$\xi_{2p_2} = \xi_{2p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dT}{dp} \xi_2 dp,$$

$$\xi_{3p_2} = \xi_{3p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dT}{dp} \xi_3 dp,$$

und da $\xi_{2p_2} = \xi_{3p_2}$ und $\xi_{2p_1} = \xi_{3p_1}$ ist, so ist auch

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dT}{dp} \xi_2 dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dT}{dp} \xi_3 dp \quad \text{oder} \quad \int_{p_1}^{p_2} (v_2 - v_3) dp = 0.$$

¹⁾ Siehe den Beweis (Aggregatzustände, S. 44).

6. Bedingungen für das Auftreten zweier Gleichgewichtstemperaturen bei demselben Druck.

Wenn bei einem bestimmten Druck die Phase 3 innerhalb des Temperaturintervalls $T_1 - T_2$ stabiler ist als die Phase 2 und an den Grenzen dieses Temperaturintervalles ein Stabilitätswechsel eintritt, so wird die Lage der beiden ξ -Isobaren die in der Fig. 316 sein. Dann wird bei T_1 die Beziehung $\left(\frac{d\xi_2}{dT}\right)_p > \left(\frac{d\xi_3}{dT}\right)_p$ oder $-\eta_2 > -\eta_3$ gelten, es wird also bei der Umwandlung der Phase 3 in die Phase 2 Wärme aufgenommen. Bei T_2 wird die Beziehung $\left(\frac{d\xi_2}{dT}\right)_p < \left(\frac{d\xi_3}{dT}\right)_p$ oder $-\eta_2 < -\eta_3$ gelten, hier wird also bei der Umwandlung der Phase 3 in die Phase 2 Wärme abgegeben. Hieraus folgt die Bedingung des Auftretens der zweiten Gleichgewichtstemperatur T_2 : die Umwandlungswärme muß ihr Vorzeichen wechseln, damit eine zweite Gleichgewichtstemperatur möglich wird. Wenn dieser Wechsel nicht

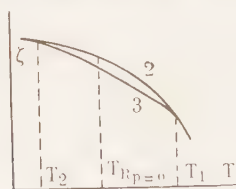


Fig. 316.

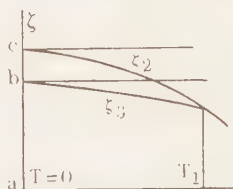


Fig. 317.

eintritt, so muß bis zu $T = 0$ die Phase 2 instabiler als die Phase 3 bleiben. Eine Vorbedingung dafür, daß $\eta_2 = \eta_3$ durch den Nullwert geht, ist die, daß die Isobare ξ_2 stärker gekrümmt ist als die Isobare ξ_3 , daß also $c_{2p} > c_{3p}$ ist.

Für die spezifischen Wärmen im isotropen und im anisotropen Zustande trifft diese Vorbedingung ganz allgemein zu, aber mit abnehmender Temperatur nimmt im allgemeinen die Differenz $c_{2p} - c_{3p}$ ab, und ist beispielsweise bei Silikaten schon bei gewöhnlicher Temperatur verschwindend klein.

Wenn die Gleichgewichtstemperatur T_1 bekannt ist, so gilt für die zweite Gleichgewichtstemperatur T_2 die Gleichung:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d\xi_2}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d\xi_3}{dT} dT. \quad (15)$$

Ferner die allgemeine Gleichung:

$$\xi_2 - \xi_3 = E_2 - E_3 - (\eta_2 - \eta_3) T + (v_2 - v_3) p.$$

Bei den Stoffen, für die wir Vorstellungen über die Größen der Schmelzwärme und der Differenz der spezifischen Wärmen des Kristalls und seiner Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur haben, werden die Verhältnisse bei kleinen Drucken durch Fig. 317 veranschaulicht. Bei $T = 0$ ist das Stück $ac = E_2$ und $ab = E_3$, weil bei kleinen Drucken $v_2 \cdot p$ und $v_3 \cdot p$ zu vernachlässigende Werte und η_2 , sowie η_3 bei $T = 0$ nach dem Wärmesatz von *Nernst* verschwindende Werte haben. Daher sind die Tangenten an die beiden ξ -Kurven bei $T = 0$ senkrecht zur ξ -Achse gerichtet. Weil die Differenz $E_2 - E_3$ bei $T = 0$ so erheblich ist, kann es hier zu einer zweiten Gleichgewichtstemperatur nicht kommen, obwohl sich die ξ_2 -Kurve stärker als die ξ_3 -Kurve krümmt. Solange $v_2 > v_3$, kann es bei $T = 0$ auch bei wachsendem Druck nicht zu einem zweiten Schnittpunkt der beiden ξ -Kurven kommen, denn dann vergrößert der Wert $(v_2 - v_3)p$ die Differenz $\xi_2 - \xi_3$. Erst nachdem $v_2 - v_3$ sein Vorzeichen gewechselt hat, würde diese Möglichkeit eintreten, da dann $E_2 - E_3$ durch $-(v_2 - v_3)p$ bei $T = 0$ kompensiert und bei höheren Drucken noch überkompensiert werden kann. Es wird also zuerst zu einem zweiten Schnittpunkt der beiden ξ -Isobaren bei $T = 0$ kommen, der dann mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen rückt.

7. Die ξ -Flächen und die neutralen Kurven.

Nachdem wir uns über die Lage der ξ -Isothermen und ξ -Isobaren eines Kristalls und seiner Schmelze unterrichtet haben, können wir uns auch eine Vorstellung von der Lage der ξ -Flächen über der pT -Ebene machen. Die Skizze eines Modells der ξ -Flächen soll der Vorstellung zu Hilfe kommen (Fig. 318). Der Beschauer sieht von oben etwas schräg von rechts nach links auf das Modell. Die ihm zunächst liegenden Kurven sind voll ausgezogen, die durch Flächen verdeckten Linien sind punktiert. Die ξ -Isothermen t_1, t_2, t_3 und t_4 steigen mit wachsendem Druck, die ξ -Isobaren p_1 und p_2 fallen mit wachsender Temperatur, bei $T = 0$ treffen sie senkrecht die ξp -Ebene. Die ξ -Fläche des Dampfes, abc , schneidet die der anisotropen Zustände in der Kurve dgc und die der isotropen Zustände in der Kurve $adec$. Diese Schnittkurve endet im kritischen Punkt c , und damit endet in c auch die Kante, welche der Schnittkurve der ξ -Flächen des Dampfes und der Flüssigkeit entspricht. Daher verlaufen bei Temperaturen oberhalb der des kritischen Punktes c die ξ -Isothermen von den kleinsten zu den höchsten Drucken, wie die Isotherme t_4 , kontinuierlich, ohne daß auf ihnen ein Knick wie auf den ξ -Isothermen für Temperaturen unterhalb der des kritischen Punktes beim Übergange von Dampf zu Flüssigkeit auftritt. Die ξ -Fläche des Dampfes bildet also nur einen Teil der ξ -Fläche der Flüssigkeit, welche

mit dieser kontinuierlich zusammenhängt. Anders verhält sich die ξ -Fläche der anisotropen Zustände; diese ist eine ganz selbständige Fläche, welche die ξ -Fläche der Flüssigkeit bzw. die der isotrop-amorphen Zustände in der Kurve dfe schneidet. In dem von der Kurve dfe umschlossenen Gebiet liegt die ξ -Fläche der Flüssigkeit über der ξ -Fläche der anisotropen Zustände. Wenn bei Stoffen, die wir noch nicht erkannt haben, die unterkühlte Flüssigkeit in Form eines Glases stabil wird, so würde diesen stabilen Zuständen das Stück der ξ -Fläche zwischen der ξ -Isotherme at_1 und der Schnittkurve dhf entsprechen. Man sieht also, daß nicht nur die ξ -Fläche des Dampfes, sondern auch die der

stabilen Zustände des amorphen Stoffes kontinuierlich mit der ξ -Fläche der Flüssigkeit zusammenhängt, indem sie alle eine Fläche, die der isotropen Zustände bilden.

Die Projektionen der Schnittkurven der ξ -Flächen auf die pt -Ebene, welche mit entsprechenden gestrichelten Buchstaben bezeichnet sind, sind die bekannten Gleichgewichtskurven. Die Kurve $d_1g_1e_1$ ist die Sublimationskurve, die Kurve e_1c_1 die Dampfdruckkurve, die Kurve a_1d_1 die Kurve, auf der der stabile amorphe Stoff mit seinem Dampf im Gleichgewicht ist, und die Kurve $e_1f_1d_1$ ist die Schmelzkurve.

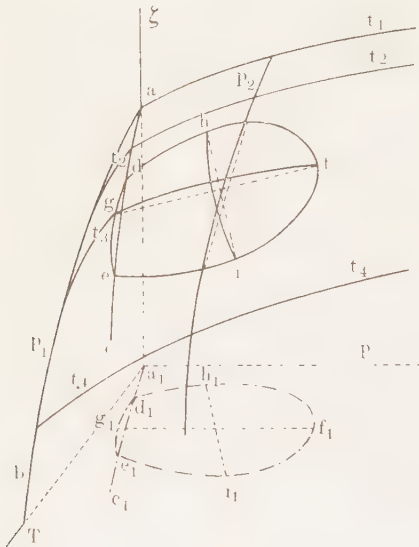


Fig. 318.

Legt man an die ξ -Fläche eines Kristalls und an die seiner Schmelze in demselben pT -Punkt je eine Tangentialebene, so werden diese Ebenen im allgemeinen sich schneiden, nur in einem pT -Punkt sind die beiden Tangentialebenen einander parallel. Da in diesem Punkt die Beziehungen:

$$\frac{d_T \xi_2}{dp} = \frac{d_T \xi_3}{dp} \quad \text{und} \quad \frac{d_p \xi_2}{dT} = \frac{d_p \xi_3}{dT}$$

gelten, so wird in diesem Punkte

$$v_2 = v_3 \quad \text{und} \quad \eta_2 = \eta_3 \quad \text{oder} \quad R_p = 0 \quad \text{sein.}$$

Ferner kann man an die beiden ξ -Flächen noch Tangenten legen, die einander parallel sind. Wenn zwei Tangenten parallel der p -Achse

an die beiden ξ -Flächen in zwei übereinanderliegenden Punkten dieser Flächen einander parallel sind, so bedeutet das, daß die Volumen der Phasen 2 und 3 einander gleich sind. Durch diese Punkte gehen auf den beiden ξ -Flächen zwei übereinanderliegende Kurven ih , deren Projektion auf der pT -Ebene die neutrale Kurve i_1h_1 ist. In den Zustandspunkten dieser Kurve gilt die Gleichung $v_2 = v_3$. Legt man parallel der T -Achse an jede der beiden ξ -Flächen eine Tangente, so ist, wenn die beiden Tangenten an zwei übereinanderliegenden Punkten der beiden ξ -Flächen parallel sind, für diese beiden Punkte die Gleichung $\eta_2 = \eta_3$ erfüllt. Projiziert man die beiden Kurven gf , für deren übereinanderliegende Punkte diese Gleichung erfüllt ist, so erhält man die neutrale Kurve g_1f_1 , auf der die Gleichung $R_p = 0$ erfüllt ist.

Über dem Schnittpunkt der beiden neutralen Kurven h_1i_1 und g_1f_1 liegen die beiden Punkte der beiden ξ -Flächen, deren Tangentialebenen einander parallel sind.

Die Schnittpunkte der neutralen Kurve h_1i_1 mit der Schmelzkurve, die Punkte h_1 und i_1 sind dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen $v_2 = v_3$ ist. Daher ist der Punkt i_1 der maximale und der Punkt h_1 der minimale Schmelzpunkt. Der Schnittpunkt f_1 der Schmelzkurve mit der neutralen Kurve g_1f_1 entspricht dem maximalen Schmelzdruck, für den $R_p = 0$ ist.

Die den Punkten h_1 und i_1 auf den ξ -Flächen entsprechenden Punkte sind dadurch ausgezeichnet, daß eine Tangente parallel der ξp -Ebene in diesen Punkten die Schnittkurve beider ξ -Flächen, also diese beiden Flächen gleichzeitig berührt. Etwas ganz Analoges gilt für den Punkt f .

Die Lage der neutralen Kurven ist von größtem Einfluß auf die Form und Entwicklung der betreffenden Gleichgewichtskurve. Betreffs ihres Schnittpunktes ergibt sich, daß derselbe in das von der geschlossen gedachten Gleichgewichtskurve umschlossene Stück der pT -Ebene fallen muß. Hierbei sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden. Es kann der Schnittpunkt der beiden neutralen Kurven wie in Fig. 318 in das Feld realisierbarer Zustände, in dem die Parameter p und T positive, realisierbare Werte besitzen, fallen. Es scheint aber, daß für die allermeisten Stoffe der Schnittpunkt der neutralen Kurven, wie es Fig. 319 veranschaulicht, außerhalb des Feldes realisierbarer Zustände, aber in das von der geschlossen gedachten Schmelzkurve umschlossene

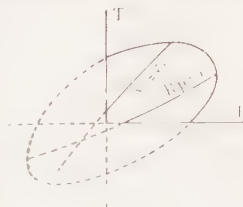


Fig. 319.

Stück der pT -Ebene zu liegen kommt¹⁾. Ferner muß die neutrale Kurve, auf der $v_2 = v_3$ ist, steiler verlaufen als die neutrale Kurve auf der $R_p = 0$ ist (s. S. 21).

Die Tangentialebene an den kritischen Punkt c (Fig. 318) berührt zwei ξ -Flächen, die des Dampfes und die der Flüssigkeit. Die Folge hiervon ist, daß im kritischen Punkt c sowohl die Gleichung $v_1 = v_2$ als auch die Gleichung $\eta_1 = \eta_2$ gilt. Dazu kommt, daß der kritische Punkt auf einer Gleichgewichtskurve liegt; infolgedessen gilt für ihn auch die Gleichung:

$$\xi_1 = \xi_2,$$

und da

$$\xi_1 - \xi_2 = E_1 - E_2 - (\eta_1 - \eta_2) T + (v_1 - v_2) p,$$

so gilt für den kritischen Punkt auch die Gleichung:

$$E_1 = E_2.$$

Da die Volumen, Entropien und Energien der beiden Phasen im kritischen Punkt einander gleich sind, so sind auch die beiden Phasen im kritischen Punkt miteinander identisch.

Der Punkt, in dem sich die beiden neutralen Kurven schneiden, in dem also die Gleichungen:

$$v_2 = v_3 \quad \text{und} \quad \eta_2 = \eta_3$$

gelten, liegt nun nicht auf einer Gleichgewichtskurve; in diesem Punkte ist

$$\xi_2 > \xi_3,$$

und da also

$$E_2 - E_3 - (\eta_2 - \eta_3) T + (v_2 - v_3) p > 0$$

ist, so muß in diesem Punkte

$$E_2 > E_3$$

sein.

8. Die ξ -Flächen polymorpher Formen.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei ein und demselben Stoff Kristallarten auftreten können, deren Schmelzkurven sich nicht schneiden, und daß es andererseits verschiedene Kristallarten desselben Stoffes gibt, deren Schmelzkurven sich schneiden. Der Schnittpunkt zweier Schmelzkurven ist ein Tripelpunkt, in den die Umwandlungskurve der beiden Kristallarten (Formen) trifft.

Jeder Form entspricht über der pT -Ebene eine ξ -Fläche. Es gibt Formen, deren ξ -Flächen sich über dem Zustandsfelde der stabilsten

¹⁾ Für das Benzophenon ergab sich auf Grund von Extrapolationen eine Lage der neutralen Kurven, die der in Fig. 319 dargestellten entspricht. Kristallisieren und Schmelzen, S. 39.

Form nicht schneiden, und es gibt solche, deren ξ -Flächen sich schneiden. Die Formen, deren ξ -Flächen sich nicht schneiden, bei denen reversible Umwandlungen nicht auftreten, werden als die Formen einer Kristallgruppe zusammengefaßt. Es können bei einem Stoff, wie beim Wasser, mehrere Kristallgruppen auftreten, und zu jeder Gruppe können mehrere Formen gehören.

Die ξ -Flächen der Formen einer Kristallgruppe liegen über der pT -Ebene in der Weise übereinander, daß die ξ -Fläche der instabileren Form die der stabileren überlagert. Diese Gruppe von ξ -Flächen wird von der ξ -Fläche der Schmelzen, die für alle Formen dieselbe ist, geschnitten, oder kann von den ξ -Flächen einer anderen Kristallgruppe geschnitten werden. Die Projektionen dieser räumlichen Schnittkurven auf die pT -Ebene sind die Schmelzkurven oder die Umwandlungskurven. Aus der Lage und Form der ξ -Flächen der Formen einer Gruppe und der ξ -Fläche, die sie schneidet, folgt, daß die Gleichgewichtskurve einer instabileren Form im Zustandsfelde der stabileren verlaufen muß, daß also die Schmelzkurven der Formen einer Gruppe sich nicht schneiden, oder, daß die Umwandlungskurven, auf denen Formen derselben Gruppe mit ein und derselben Form einer anderen Gruppe im Gleichgewicht sind, sich ebenfalls nicht schneiden werden. Wohl aber können sich

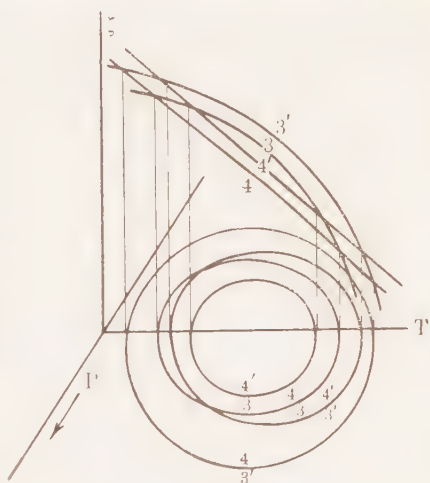


Fig. 320.

die Umwandlungskurven je zweier Formen zweier Gruppen schneiden, doch darf dann an den beiden Gleichgewichten nicht dieselbe Form teilnehmen. Ein solcher Schnittpunkt ist dann auch kein Tripelpunkt. Fig. 320 illustriert diese Verhältnisse. Für eine Temperatur sind die Schnittlinien der ξT -Ebene durch die ξ -Flächen von je zwei Formen derselben Gruppe 3 und 3' sowie 4 und 4' angegeben. Von den Formen der einen Gruppe 3 und 3' ist die Form 3' die instabilere, und von den der anderen 4 und 4' ist die Form 4' die instabilere. Durch die Projektionen der Schnittpunkte der ξ -Isobaren müssen die Gleichgewichtskurven der vier Formen gehen, die als in sich geschlossene Kurven angegeben sind. Die Gleichgewichtskurve der instabileren Form derselben Kristallgruppe fällt ganz in das Zustandsfeld der

stabileren, wenn am Gleichgewicht ein und dieselbe Form der einen Gruppe teilnimmt. Da das für die Gleichgewichtskurven 3—4' und 3—4 sowie 3'—4' und 3'—4 zutrifft, so muß die Gleichgewichtskurve 3—4' in das Zustandsfeld der Kurve 3—4 fallen, und die Gleichgewichtskurve 3'—4' muß in das Feld der Kurve 3'—4 fallen. Die Gleichgewichtskurven 4—3 und 4'—3' können sich dagegen schneiden, und da ihren beiden Gleichgewichten keine Phase gemeinsam ist, so kann der betreffende Schnittpunkt kein Tripelpunkt sein.

Wenn umgekehrt zwei Umwandlungskurven sich schneiden und ihrem Schnittpunkt die Kennzeichen eines Tripelpunktes fehlen, so sind die beiden Formen der einen Umwandlungskurve instabiler als die beiden Formen der anderen Umwandlungskurve.

C. Anwendungen des thermodynamischen Potentials auf die Gleichgewichte in Zweistoffsystemen.

Das Potential einer Phase im Einstoffsystem ist gleich dem Differentialquotienten ihres ξ -Wertes nach der Masse:

$$\mu_p T = \left(\frac{\partial \xi}{\partial m} \right)_{p, T},$$

und für das Gleichgewicht zweier Phasen gilt:

$$\mu_1 = \mu_2$$

oder

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial m} = \frac{\partial \xi_2}{\partial m}$$

oder die auf die Einheit der Masse bezogenen ξ -Werte beider Phasen ξ_1 und ξ_2 sind einander gleich

$$\xi_1 = \xi_2.$$

In Zweistoffsystemen ändert sich beim Übergang der Masse dm aus einer Phase in die andere auch die Konzentration beider Phasen. Die übergeführte Masse und die Änderung der Konzentration des Molenbruches x sind durch die Gleichung: $dm = M dx$ verknüpft, wo M das Molekulargewicht bedeutet. Für das Gleichgewicht müssen bei unveränderlichem p und T die Potentiale jeder Komponente in beiden Phasen einander gleich sein. Für die Komponente B in der einen Phase gilt:

$$M_B \mu'_B dx = d\xi'$$

und in der anderen Phase:

$$M_B \mu_B dx = d\xi''.$$

Daher gilt als Gleichgewichtsbedingung beider Phasen

$$\left(\frac{d\xi'}{dx}\right)_{p,T} = \left(\frac{d\xi''}{dx}\right)_{p,T}.$$

Die Gleichgewichtsbedingung zweier Phasen in Zweistoffsystemen ist also eine andere als in den Einstoffsystemen, nicht die ξ -Werte beider Phasen sind einander bei einem bestimmten p, T -Wert gleich, sondern die Differentialquotienten der ξ -Werte jeder Komponente in beiden Phasen nach den beiden Molenbrüchen sind einander gleich. Die geometrische Bedeutung dieser Bedingung ist die Möglichkeit, an die ξ -Kurven beider Phasen in Abhängigkeit von x eine Doppeltangente zu legen. Die x -Werte der beiden Berührungspunkte der Doppeltangente an die ξ -Kurven beider Phasen geben die Zusammensetzungen der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen an.

Die Massen beider Phasen seien p und q , x_1 und x_2 ihre Molenbrüche und ξ_1 und ξ_2 ihre ξ -Werte bei konstantem p und T . Der Molenbruch ihres Gemenges ist dann: $x = p x_1 + q x_2$. Für verschiedene Massen beider Phasen liegen die ξ -Werte der Gemenge auf einer Geraden, welche die ξ -Werte beider Phasen verbindet (Fig. 321). Es gilt also für die ξ -Werte der Gemenge zweier Phasen die Hebelbeziehung. Spaltet

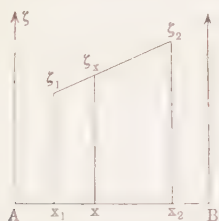


Fig. 321.

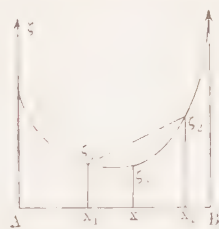


Fig. 322.

sich eine Phase mit dem Molenbruch x in zwei Phasen x_1 und x_2 , so kann der ξ -Wert der einen Phase aus dem der sich spaltenden und dem der einen entstehenden Phase leicht gefunden werden, wenn die betreffenden x -Werte bekannt sind.

Über die Form der ξ -Kurven bei konstanten Werten von p und T in Abhängigkeit von x kann folgendes gesagt werden. Wenn zwei Stoffe A und B sich als Dämpfe, Flüssigkeiten oder Kristalle lückenlos miteinander mischen, so muß jede homogene Mischung einen kleineren ξ -Wert haben als das heterogene Gemenge der beiden Stoffe, denn das Gemenge beider Stoffe ist der instabilere Zustand. Dementsprechend liegt der ξ -Wert der Mischung unterhalb der Geraden, welche die ξ -Werte der beiden Stoffe verbindet. Dasselbe gilt auch für die homogene Mischung beliebiger Mischungen der beiden Stoffe. Mischt

man also die beiden Mischungen von A und B x_1 und x_2 , so muß ihr ξ -Wert ξ_c kleiner sein als der auf der Verbindungsgeraden $\xi_1\xi_2$ bei x liegende ξ -Wert (Fig. 322). Die Kurve $\xi = f(x)$ muß also konvex zur x -Achse gekrümmt sein, oder $\frac{d^2\xi}{dx^2}$ hat immer positive Werte in einer lückenlosen Reihe von Mischungen zweier Stoffe.

1. Die Gleichgewichte zweier Phasen bei lückenloser Mischbarkeit beider Komponenten.

Von den beiden Phasen, die miteinander im Gleichgewicht sind, kann die eine eine Flüssigkeit und die andere ihr Dampf sein, oder die eine ein Mischkristall und die andere eine Schmelze. Will man bei unveränderlichem Druck die Gleichgewichtstemperaturen und die Zusammensetzungen beider Phasen übersehen, so hat man sich die ξ -Flächen beider Phasen als Funktion der Temperatur und des Molenbruches x vorzustellen. Fig. 323 soll dieser Vorstellung zu Hilfe kommen.

Die ξ -Isobaren der Komponenten sind Kurven, die mit sinkender Temperatur fallen und konkav zur T -Achse gekrümmt sind. Das gilt auch für die ξ -Isobaren der Mischungen.

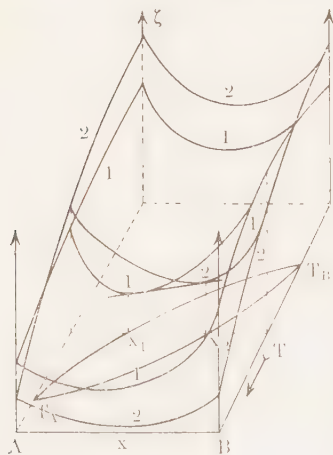


Fig. 323.

Die ξ -Isothermen sind konvex zur x -Achse gekrümmt. Diese Isothermen sind für die eine Phase mit 1, für die andere mit 2 bezeichnet. Es besteht in einem gewissen Temperaturintervall die Möglichkeit, bei jeder Temperatur an die beiden Schnittkurven der beiden ξ -Flächen mit einer ξx -Ebene eine Doppeltangente zu legen. In Fig. 323 ist eine solche Schnittebene angegeben. Projiziert man die beiden Berührungspunkte der Doppeltangente 1 bis 2 auf die xT -Ebene, so ergeben sich die Molenbrüche x_1 und x_2 der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen.

Die Projektion der Doppeltangente auf die xT -Ebene ist die Konode der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen. Durch den Punkt x_2 geht die Kurve, welche die Zusammensetzungen der Dämpfe, und durch den Punkt x_1 die Kurve, welche die Zusammensetzungen der flüssigen Mischungen angibt, mit denen jene Dämpfe im Gleichgewicht sind.

Über den Feldern stabiler homogener Mischungen liegt die ξ -Fläche dieser Mischungen unter der ξ -Fläche der hier nicht stabilen Mischungen

des anderen Aggregatzustandes. Über dem heterogenen Streifen liegen beide ξ -Flächen über der Regelfläche, die durch die Doppeltangenten gebildet wird, und die entsteht, wenn eine Gerade parallel zur x -Achse gleitet, indem sie beständig beide ξ -Flächen berührt. Die Regelfläche schrumpft über den x -Werten beider Komponenten zu je einem Punkt zusammen, da hier über den Siedepunkten T_A und T_B , oder den Schmelzpunkten beider Komponenten, die beiden ξ -Isobaren sich schneiden. Die ξ -Isobaren der Mischungen bestehen aus drei Stücken, zwei beziehen sich auf homogene Mischungen und das Mittelstück auf heterogene Gemenge zweier Phasen. Das Mittelstück wird von den beiden anderen geschnitten. Die Temperaturen dieser beiden Schnittpunkte sind die Temperaturen des Beginns oder des Endes der Änderung des Aggregatzustandes für jede Mischung.

Auf der Kurve $T_A x_1 T_B$ des Beginns der Zustandsänderung, kann ein Maximum oder ein Minimum auftreten. In diesen Punkten ist die Zusammensetzung der beiden Phasen dieselbe. Dementsprechend ist die Doppeltangente an beide ξ -Flächen in diesen ausgezeichneten Punkten senkrecht zur xT -Ebene gerichtet.

2. Die Kristallisation der Komponenten.

Die beiden Komponenten seien im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischbar, sie bilden keine kristallisierende Verbindung und keine Mischkristalle. Das tx -Diagramm für diesen Fall ist S. 124 besprochen worden. Mit Hilfe der ξ -Funktion kann es in folgender Weise abgeleitet werden.

Bei einer Temperatur T_1 oberhalb der Schmelzpunkte von A und B liegen die ξ -Werte der A - und B -Kristalle über der ξ -Kurve der flüssigen Mischungen (Fig. 324). Es besteht daher keine Möglichkeit, von den ξ -Werten der beiden Komponenten je eine Tangente an die ξ -Kurve der flüssigen Mischungen zu legen.

Mit sinkender Temperatur wachsen die ξ -Werte der beiden Komponenten langsamer als die der Mischungen. Bei der Temperatur T_2 liegt der ξ -Wert der B -Kristalle unter dem ξ -Wert der B -Schmelze, infolgedessen kann vom ξ -Wert der B -Komponente aus eine Tangente an die ξ -Kurve der flüssigen Mischungen gelegt werden, welche diese Kurve im Punkte 1 berührt. Die Schmelze der entsprechenden Zusammensetzung ist bei T_2 im Gleichgewicht mit B -Kristallen. Die B -reicheren Schmelzen können nur als instabile, übersättigte Lösungen bei dieser Temperatur realisiert

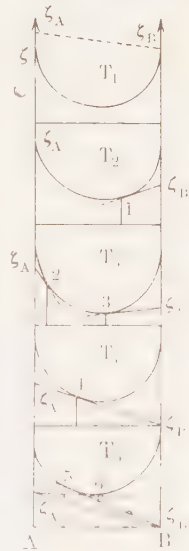


Fig. 324.

werden, die sich beim Impfen mit einem B -Kristall in die Lösung 1 und B -Kristalle spalten, wobei ihre ξ -Werte auf die Tangente sinken. Die flüssigen Mischungen, die A -reicher als die Schmelze 1 sind, können A -Kristalle bei dieser Temperatur noch nicht ausscheiden, da die ξ -Werte der Gemenge von A und allen Schmelzen, die A -reicher als die Schmelze 1 sind, über der ξ -Kurve der flüssigen Mischungen liegen.

Bei der Temperatur T_3 können von den ξ -Werten von A und B aus Tangenten an die ξ -Kurve der flüssigen Mischungen gelegt werden, die sie in den Punkten 2 und 3 berühren.

Bei einer noch tieferen Temperatur T_4 tangiert die Verbindungsgerade der ξ -Werte von A und B die Kurve der flüssigen Mischungen. Bei dieser Temperatur sind sowohl B - als auch A -Kristalle mit der Schmelze 4 im Gleichgewicht, die Schmelze 4 ist die eutektische.

Unterhalb der eutektischen Temperatur liegt die Verbindungsgerade der ξ -Werte von A und B unter der Kurve der flüssigen Mischungen. Es sind hier also nur die Ge-

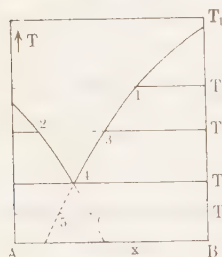


Fig. 325.

menge beider Kristallarten stabil. Es besteht aber die Möglichkeit, sowohl vom ξ -Wert von A als auch von dem von B aus je eine Tangente an die Kurve der flüssigen Mischungen zu legen. Die Berührungspunkte dieser Tangente geben die Zusammensetzungen der Schmelzen 5 und 6, die sich mit B - oder A -Kristallen im nicht-stabilen Gleichgewicht als übersättigte Schmelzen befinden können. Überträgt man

3. Instabile Formen.

Wenn die beiden Komponenten in je zwei Kristallarten auftreten, die sich nicht reversibel ineinander umwandeln, und die Formen A' und

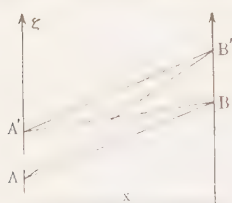


Fig. 326.

B' instabiler als A oder B sind, dann liegen die ξ -Werte der Gemenge von A und B , A' und B , A und B' sowie von A' und B' auf den vier Verbindungsgeraden der entsprechenden ξ -Werte (Fig. 326). Bei sinkender Temperatur wird die ξ -Kurve der flüssigen Mischungen

zuerst die Gerade AB berühren, dann die

Geraden AB' oder $A'B$ und schließlich die

Gerade $A'B'$. Es sind also vier eutektische Punkte möglich. Vgl.

Fig. 118, S. 148. Während der Bewegung der ξ -Kurve der flüssigen

Mischungen von unten nach oben bei sinkender Temperatur haben wir uns die ξ -Geraden in Ruhe gedacht, aber auch sie werden sich von unten nach oben hin verschieben, doch ändert sich die Reihenfolge der Berührungen der ξ -Kurven mit den vier Verbindungsgeraden dadurch nicht.

4. Kongruent schmelzende Verbindungen.

Bilden die beiden Komponenten eine kongruent schmelzende Verbindung $A_m B_n$, so liegt bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Verbindung der ξ -Wert der Verbindung unterhalb der ξ -Kurve der flüssigen Mischungen (Fig. 327). Daher besteht die Möglichkeit, an die ξ -Kurve vom ξ -Punkt der Verbindung aus zwei Tangenten zu legen. Die Verbindung muß also bei derselben Temperatur mit zwei verschiedenen flüssigen Mischungen 1 und 2 ins Gleichgewicht kommen können, und zwar muß die eine der beiden Mischungen A -reicher als die Verbindung, die andere B -reicher als die Verbindung sein. Bei fallender Temperatur wächst der ξ -Wert der Verbindung langsamer als die ξ -Werte der flüssigen Mischungen. Solange der ξ -Wert der Verbindung unter der ξ -Kurve der flüssigen Mischungen bleibt, können

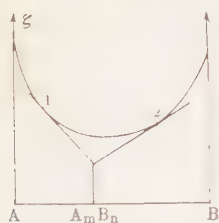


Fig. 327.

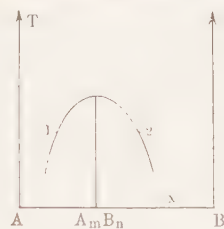


Fig. 328.

immer noch zwei Tangenten an diese Kurve gelegt werden. Die Zusammensetzungen der beiden flüssigen Mischungen, die mit der Verbindung bei derselben Temperatur im Gleichgewicht sind, nähern sich mit steigender Temperatur einander, und beim Schmelzpunkt der Verbindung fallen sie mit dem x -Wert der Verbindung zusammen. Überträgt man die x -Werte der flüssigen Mischungen, die bei den verschiedenen Temperaturen mit der Verbindung im Gleichgewicht sind, in das xT -Diagramm, so erhält man die Löslichkeitskurve der Verbindung Fig. 328. Da die Bewegung der ξ -Kurve und des ξ -Punktes bei steigender Temperatur eine kontinuierliche sein muß, so wird auf der Löslichkeitskurve ein Maximum bei der Zusammensetzung der Verbindung sich befinden. Es wird also hier $\frac{dT}{dx} = 0$ (s. S. 133).

5. Inkongruent schmelzende Verbindung.

Wenn die Verbindung inkongruent schmilzt, so müssen bei der Temperatur des Gleichgewichtes zwischen den Kristallen $A_m B_n$, der Schmelze f und den B -Kristallen, die ξ -Werte dieser drei Phasen auf einer Geraden liegen, welche die ξ -Kurve der flüssigen Mischungen tangiert (Fig. 329). Bei einer höheren Temperatur liegt der ξ -Wert der Verbindung über der Tangente vom ξ -Punkt der B -Kristalle an die Kurve der flüssigen Mischungen (Fig. 330). Die Verbindung ist instabil geworden. Es besteht aber die Möglichkeit, von ihrem ξ -Punkt aus zwei Tangenten an die ξ -Kurven der flüssigen Mischungen zu legen.

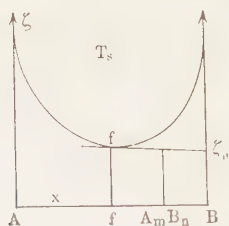


Fig. 329.

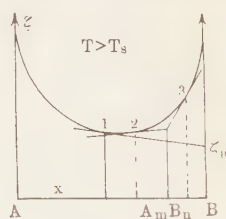


Fig. 330.

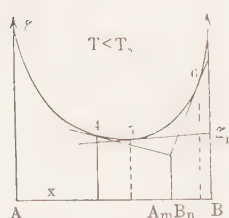


Fig. 331.

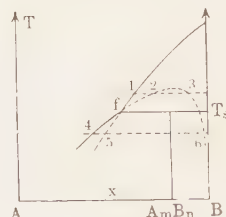


Fig. 332.

Bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Verbindung können von ihrem ξ -Punkt aus zwei Tangenten an die ξ -Kurve gelegt werden, außerdem aber noch eine vom ξ -Punkt der B -Komponente aus, doch sind nur die Gleichgewichte zwischen den Kristallen der Verbindung und der Schmelze 4, sowie die zwischen jenen und den B -Kristallen stabil, da ihre ξ -Werte kleiner sind als die der übrigen Gemenge (Fig. 331).

Überträgt man die x -Werte der bei den drei Temperaturen im Gleichgewicht befindlichen Phasen auf die xT -Ebene (Fig. 332), so erhält man die Löslichkeitskurve der B -Kristalle $f1$ und die der $A_m B_n$ -Kristalle $f4$. Man sieht, daß sich diese beiden Kurven in der Art schneiden müssen, daß ihre Verlängerungen über den Schnittpunkt f hinaus in das Zustandsfeld der B -Kristalle oder in das der $A_m B_n$ -Kristalle fallen müssen. Ferner ist die Löslichkeitskurve der Verbindung in

ihrem instabilen Verlauf $f\ 2\ 3\ 6$ durch ein Maximum ausgezeichnet, das bei dem x -Wert der Verbindung liegt. Man hat daher diesen Fall auch als den des verdeckten Maximums der Schmelzkurve der Verbindung bezeichnet. Da Kristalle sich nicht überhitzen lassen, so ist es nicht möglich, den Teil $f\ 2\ 3\ 6$ der Schmelzkurve der Verbindung zu realisieren.

6. Mischungslücken.

In den Reihen binärer, homogener Mischungen können sowohl in isotropen als auch in anisotropen Zuständen Lücken auftreten. Die ζ -Kurve in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei konstanten Werten von p und T muß dann eine Form haben, daß es möglich ist, an sie eine Tangente zu legen, die in zwei Punkten die Kurve berührt, und die x -Werte der beiden Berührungspunkte müssen den x -Werten der beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen entsprechen. Wenn es sich um das Gleichgewicht zweier flüssiger oder glasartiger Phasen handelt, so darf man sich eine Form der ζ -Kurve vorstellen, wie sie in Fig. 333 angegeben ist. Der Teil der ζ -Kurve, der über der Doppeltangente liegt, entspricht den homogenen Mischungen, die instabil sind, weil ihre ζ -Werte über denen der Doppeltangente liegen. Der Verlauf des gestrichelten Teils der ζ -Kurve über der Doppeltangente ist ein ganz hypothetischer, da die Mischungen innerhalb der Lücke nicht hergestellt werden können und daher auch ihre Eigenschaften nicht bestimmt werden können.

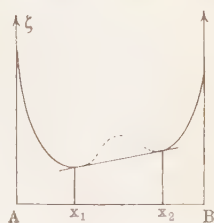


Fig. 333.

Mit der Temperatur ändert sich die Form der ζ -Kurve und mit ihr auch die Lage der Doppeltangente und die ihrer Berührungspunkte. Bei steigender Temperatur verkleinert sich häufig die Mischungslücke, sie kann sich aber auch vergrößern (S. 107). Wenn sie sich verkleinert, so werden bei der kritischen Temperatur die beiden Berührungspunkte der Doppeltangente aufeinanderfallen.

Auch in Mischkristallreihen treten Mischungslücken auf. Wenn ihren beiden Komponenten Raumgitter derselben Art zukommen, so darf man sich eine der Fig. 333 ähnliche Form der ζ -Kurve vorstellen, wenn aber die Raumgitter beider Komponenten verschieden sind, so darf man die beiden Teile der ζ -Kurve, die sich auf stabile Zustände beziehen, nicht miteinander verbinden, da kontinuierliche Übergänge aus dem einen in das andere Raumgitter nicht vorstellbar sind.

Man wird sich auf Grund der besprochenen Beispiele die Zustandsdiagramme der einzelnen Fälle, in denen Lücken in flüssigen Mischungsreihen oder in Mischkristallreihen auftreten, ableiten können.

D. Die allgemeine Differentialgleichung zweier im Gleichgewicht befindlicher Phasen.

Wenn die Masse dm der einen Komponente aus einer Phase in die andere übergeht, so kann diese Massenänderung durch die Änderung des Molenbruches x ausgedrückt werden, sie entspricht $M_B dx$, wo M das Molekulargewicht bedeutet. Dabei ändert sich bei konstanten Werten von p und T ξ_B um $c\xi_B = M_B \mu'_B dx$ (S. 332). Das dieser Differentialgleichung entsprechende Integral hat folgende Form, und für die zweite Phase gilt die zweite Gleichung analoger Form:

$$M_B \mu'_B = \xi' - x' \left(\frac{\partial \xi'_B}{\partial x} \right)_{pT}$$

$$M_B \mu''_B = \xi'' - x'' \left(\frac{\partial \xi''_B}{\partial x} \right)_{pT}.$$

Ändern sich die molekularen Potentiale $M_B \mu_B$ sowie p und T in der Weise, daß das Gleichgewicht beider Phasen erhalten bleibt (s. auch S. 333), so müssen diese Änderungen für beide Phasen dieselben sein. Da die Änderungen $\left(\frac{\partial \xi'}{\partial x} \right)_{pT}$ und $\left(\frac{\partial \xi''}{\partial x} \right)_{pT}$ denselben Wert haben, so folgt:

$$(v' - v'') dp = (\eta' - \eta'') dT + (x' - x'') d \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_{pT}. \quad (1)$$

Die Änderung von $\frac{\partial \xi}{\partial x}$ ergibt sich durch Differentiation von $\frac{\partial \xi}{\partial x}$ nach x , p und T :

$$d \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right)_{pT} dx - \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial p} \right)_T dp$$

oder

$$d \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right)_{pT} dx - \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T dp.$$

Führt man diese Gleichung in die Gleichung (1) ein und faßt die Glieder mit dp , dT und dx zusammen, so ergibt sich:

$$\left\{ v'' - v' - (x'' - x') \left(\frac{\partial v'}{\partial x} \right)_T \right\} dp = \left\{ \eta'' - \eta' - (x'' - x') \left(\frac{\partial \eta'}{\partial x} \right)_p \right\} dT \\ + (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \xi'}{\partial x^2} \right) dx \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist der eingeklammerte Faktor des ersten Gliedes die Volumenänderung bei der Lösung von 1 Mol der einfach gestrichelten Phase in einer sehr großen Menge der anderen Phase,

der des zweiten Gliedes der Gleichung ist die entsprechende Lösungswärme und $(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right)$ ist die diesem Massenumsatz entsprechende Änderung des Potentials.

Aus dieser Gleichung, dem Analogon der Gleichung von *Clausius-Clapeyron* für Zweistoffsysteme, können folgende Schlüsse gezogen werden. Die Gleichung (2) kann als die Differentialgleichung einer großen Anzahl von Flächen aufgefaßt werden. Auf diesen Flächen gibt es ausgezeichnete Raumkurven, in deren Punkten gewisse Faktoren der Gleichung durch den Nullwert gehen.

a) Es kann der Faktor von dp , oder der von dT durch Null gehen, wobei die beiden Faktoren von dx endliche Werte haben, und drittens können alle Faktoren der drei Glieder in demselben Zustandspunkt durch den Nullwert gehen, der betreffende Punkt ist dann ein kritischer.

b) Es kann bei endlichen Werten aller anderen Faktoren nur der Faktor $(x'' - x')$ durch Null gehen.

1. Die Gleichgewichte zwischen Dämpfen und Flüssigkeiten.

a) Auf der Fläche, welche die Gleichgewichte binärer flüssiger und dampfförmiger Mischungen beschreibt, und die aus zwei Blättern besteht (Fig. 63, S. 86), verlaufen drei ausgezeichnete Kurven, auf der ersten wird $\left(\frac{dT}{dp} \right)_x = 0$, auf der zweiten $\left(\frac{dT}{dp} \right)_x = \infty$ und auf der dritten, der kritischen, wird $x'' = x'$, und außerdem werden alle Faktoren der Gleichung (2) gleich Null.

Auf der ersten Kurve sind die Temperaturen der Schnittkurve der Gleichgewichtsfläche mit jeder pT -Ebene maximale. In diesen Punkten geht der Faktor von dp , die Volumenänderung beim Übergange eines Mols der einen Phase in eine sehr große Menge der anderen, durch Null, während der Faktor von dT einen endlichen Wert hat.

Auf der zweiten ausgezeichneten Kurve geht bei konstantem x die Mischungswärme, der analoge Faktor von dT , durch den Nullwert, während der von dp und der von dx endliche Werte besitzen.

Auf der dritten ausgezeichneten Kurve, der kritischen, werden alle drei Faktoren Null, da in jedem kritischen Punkte beide Phasen identisch werden. Die Kurve $\xi = f(x)_{pT}$ ist, wie wir sahen, immer konvex zur x -Achse gekrümmt, daher hat $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right)_{pT}$ immer einen endlichen positiven Wert, nur in einem Falle tritt eine Ausnahme hiervon ein. Im kritischen Punkt des binären Dampfes und der binären Flüssigkeit schrumpft

die Doppeltangente zu einem Punkt zusammen, $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)_{pT}$ hat also einen unbestimmten Wert.

b) Auf der Dampf-Flüssigkeitsfläche kann noch eine vierte ausgezeichnete Kurve auftreten, in deren Punkten $\left(\frac{dT}{dx}\right)_p$ und $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ durch Null gehen. Auf den entsprechenden xT -Kurven kann also ein Minimum oder Maximum auftreten. In diesen Punkten muß das dritte Glied der Gleichung durch Null gehen, da sowohl die Volumenänderung als auch die Wärmeaufnahme beim Verdampfen endliche Werte haben. Das dritte Glied kann aber nur dann durch Null gehen, wenn $x'' - x'$ durch Null geht, da $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)_{pT}$ einen endlichen Wert hat. Es müssen also, wenn auf der Gleichgewichtsisotherme oder -isobare ein Maximum oder Minimum auftritt, die Zusammensetzungen beider Phasen in einem solchen Punkt einander gleich sein (*Gibbs*). Die durch die Gleichheit von x_2 und x_1 ausgezeichnete Kurve verläuft nicht in einer bestimmten pT -Ebene, sondern ihre x -Werte ändern sich mit p und T .

2. Die Gleichgewichte zwischen zwei Flüssigkeitsschichten.

Auf die Fläche der Gleichgewichte zweier flüssiger Phasen fällt die Kurve, auf der $\left(\frac{dT}{dx}\right)_p = 0$ ist, mit der kritischen Kurve zusammen, und die Kurve, auf der $\left(\frac{dT}{dp}\right)_x = \infty$ wird, fällt mit der Kurve, auf der $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = \infty$ ist, zusammen. Diese beiden Kurven brauchen aber nicht aufzutreten, da eine fast in sich geschlossene Löslichkeitsisotherme infolge des Auftretens von Gleichgewichten, an denen sich Kristallarten beteiligen, nur selten sich ausbildet.

3. Die Gleichgewichte zwischen Kristallen und Lösungen.

a) Kritische Punkte können auf den Gleichgewichtsflächen einer Kristallart und ihrer gesättigten Lösung nicht auftreten, da eine anisotrope und eine isotrope Phase nicht identisch werden können. Dagegen gibt es wie auf den Schmelzkurven der Komponenten auch auf den Gleichgewichtskurven der pT -Ebenen für $x = \text{const.}$ ausgezeichnete Punkte, in denen $\left(\frac{dT}{dp}\right)_x = 0$ oder $= \infty$ werden kann. Die Kurven, die durch diese Punkte gehen, verlaufen angenähert in der Richtung der xT -Ebene bei hohen Drucken.

b) Wie auf den Gleichgewichtsflächen der Dampf- und Flüssigkeitsgemische, so können auch auf denen von Kristallen mit flüssigen Phasen Kurven auftreten, in deren Punkten $\left(\frac{dT}{dx}\right)_p$ und $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ durch Null gehen. Auch hier muß das darauf beruhen, daß in diesen Punkten $x'' = x'$ wird, daß also, wie zuerst von *Gibbs* ausgesprochen wurde, in diesen ausgezeichneten Punkten beide Phasen gleiche Zusammensetzung haben. Es ist wahrscheinlich, daß man zwei Arten solcher Kurven zu unterscheiden hat. Die einen verlaufen in der pT -Ebene eines bestimmten x -Wertes, bei den anderen ändert sich der x -Wert beider Phasen mit der Temperatur und dem Druck. Die erste Art der Kurven ist bei Kristallarten singulärer Zusammensetzung zu erwarten, die zweite bei Mischkristallreihen. Ob aber diese Unterscheidung zutrifft, muß dahingestellt bleiben, solange unsere Erfahrung so beschränkt ist. Es liegt auch die Möglichkeit vor, daß bei hinreichend wachsendem Druck sich Lücken in Mischkristallreihen bilden, und daß Lücken zwischen Kristallarten singulärer Zusammensetzung sich schließen, daß eines der typischen Zustandsdiagramme bei $p = \text{const.}$ sich in ein beliebiges anderes verwandelt.

E. Die Dreiphasengleichgewichte.

Die x -Werte dreier Phasen, die miteinander bei einem bestimmten Wertepaar von p und T im Gleichgewicht sind, werden durch drei Punkte wiedergegeben, die auf einer Geraden parallel zur x -Achse liegen. Bei Änderung von p und T bewegen sich diese Geraden im xpT -Raum, wobei sie parallel zur x -Achse bleiben (Fig. 71). Die Projektionen der so entstehenden Zylinderflächen auf die pT -Ebene geben die Dreiphasenkurven der Fig. 73. Solche Dreiphasenkurven sind z. B. die Dampfdruckkurven der Gemenge zweier Kristallarten, die Dampfdruckkurven der an A - oder B -Kristallen gesättigten Lösungen und die Schmelzkurve des Eutektikums.

Da im Dreiphasengleichgewicht auch jedes der drei Paare von Phasen miteinander im Gleichgewicht ist, so kann man für jedes derselben die allgemeine Differentialgleichung für das Gleichgewicht je zweier Phasen hinschreiben, indem man die Werte von v , η und x durch die Nummern der Phasen voneinander unterscheidet. Die Werte $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)_{pT}$ haben für alle drei Phasenpaare denselben Wert. Aus diesen drei Gleichungen können die Glieder mit $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)_{pT}$ eliminiert werden, indem man die erste Gleichung mit $(x_1 - x_3)$ und die zweite mit $(x_1 - x_2)$

multipliziert, und dann die beiden Gleichungen subtrahiert. Bringt man schließlich dT und dp auf die eine Seite und ihre Faktoren auf die andere Seite, so erhält man folgende Gleichungen, welche die Richtungen der Dreiphasenkurven angeben:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dp}\right)_{1,2,3} &= \frac{(v_1 - v_2)(x_1 - x_3) - (v_1 - v_3)(x_1 - x_2)}{(\eta_1 - \eta_2)(x_1 - x_3) - (\eta_1 - \eta_3)(x_1 - x_2)}, \\ \left(\frac{dT}{dp}\right)_{1,2,3} &= \frac{(v_1 - v_2)(x_2 - x_3) - (v_2 - v_3)(x_1 - x_2)}{(\eta_1 - \eta_2)(x_2 - x_3) - (\eta_2 - \eta_3)(x_1 - x_2)}, \\ \left(\frac{dT}{dp}\right)_{1,2,3} &= \frac{(v_1 - v_3)(x_2 - x_3) - (v_2 - v_3)(x_1 - x_3)}{(\eta_1 - \eta_3)(x_2 - x_3) - (\eta_2 - \eta_3)(x_1 - x_3)}. \end{aligned}$$

Jede der drei Gleichungen enthält die drei Werte von x , v und η , aber in anderer Gruppierung. Durch eine der drei Gleichungen ist die Richtung der Dreiphasenkurve im Raume bestimmt. Die Differenzen der v -Werte bezeichnen die Volumenänderungen bei der Überführung von einem Grammolekül der einen Phase in eine große Menge der anderen, und die mit T multiplizierten Differenzen zweier Entropiewerte sind die Reaktionswärmen dieses Vorganges.

Auf den Dreiphasenkurven können folgende ausgezeichneten Punkte auftreten. Auf der Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen einer kongruent schmelzenden Kristallart singulärer Zusammensetzung geht $\frac{dT}{dp}$ beim Schmelzpunkt der Verbindung durch Null, weil hier der Nenner in den drei Gleichungen durch den Wert $-\infty$ geht (S. 177). Auf den Dampfdruckkurven gesättigter Lösungen tritt bei größerer Löslichkeit des Salzes noch ein zweiter ausgezeichneter Punkt auf, in dem $\frac{dT}{dp} = \infty$ wird, weil hier der Nenner der Gleichungen durch den Nullwert geht (S. 175).

Auf der eutektischen Dreiphasenkurve kann sowohl der Zähler als auch der Nenner der Gleichungen durch den Nullwert gehen, dementsprechend geht bei hohen Drucken zuerst $\frac{dT}{dp}$ durch Null und bei noch höheren $\frac{dT}{dp}$ durch den Wert ∞ . Wenn auf der eutektischen Dreiphasenkurve die beiden Kristallarten aus den Komponenten bestehen, so sind $x_1 = 0$ und $x_2 = 1$, und mit dem Druck ändert sich nur der x -Wert der eutektischen Schmelze. Es wäre möglich, daß bei sehr hohen Drucken die Kristalle der beiden Komponenten erhebliche Mengen voneinander aufnehmen.

Bei lückenloser Mischbarkeit der beiden Komponenten im dampfförmigen, flüssigen und anisotropen Zustande kann auf der Dreiphasenkurve ein Maximum oder Minimum auftreten, in dem $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ und $\left(\frac{dT}{dx}\right)_p$ durch Null gehen, weil die Zusammensetzung zweier Phasen dieselbe wird. Die Quotienten $\left(\frac{dT}{dp}\right)_x$ haben aber auf den hier sich schneidenden drei Paaren von Zweiphasenflächen endliche Werte.

F. Anwendungen des thermodynamischen Potentials auf Dreistoffsysteme.

In Fig. 334 ist für T und $p = \text{const.}$ eine ξ -Fläche ternärer Mischungen der drei Komponenten A , B und C angegeben. Schnitt-

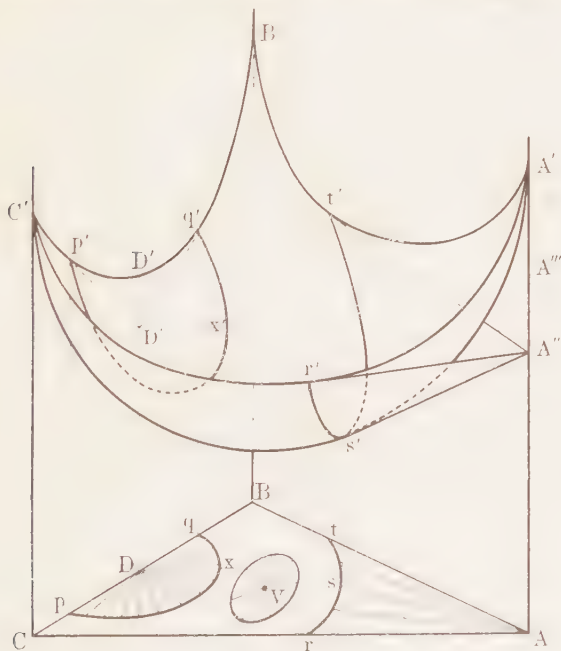


Fig. 334.

kurven dieser Fläche mit Ebenen durch die Prismenkanten AA' , BB' und CC' haben im wesentlichen die Form der ξ -Kurven binärer Mischungen.

Die Löslichkeitsisotherme der A -Kristalle in den ternären flüssigen Mischungen kann in folgender Weise abgeleitet werden. Legt man vom

ζ -Werte A'' eine Reihe von Tangenten an die ζ -Fläche, so berühren diese die Fläche in den Punkten der Kurve $r's't'$. Diese Tangenten bilden ein Stück eines Kegelmantels, dessen Berührungskurve mit der ζ -Fläche die Kurve $r's't'$ ist. Die Projektion dieser Raumkurve auf die Ebene des gleichseitigen Dreiecks ist die Löslichkeitsisotherme rst der A -Kristalle in den flüssigen Mischungen. Den Beweis kann man für jeden Punkt der Löslichkeitsisotherme ebenso führen, wie bei den binären Systemen, wenn man eine Schnittkurve der ζ -Fläche mit einer Ebene durch die Prismenkante AA' konstruiert, und auf sie und ihre Tangente vom Punkte A'' das S. 335 (Fig. 324) Gesagte anwendet.

Die Löslichkeitsisotherme einer binären Verbindung D kann in ganz analoger Weise abgeleitet werden. Vom ζ -Wert der Verbindung D'' aus wird ein Kegelmantel an die ζ -Fläche der flüssigen Mischungen gelegt, die Berührungskurve beider ist die Raumkurve $q'x'p'$, deren Projektion auf die Ebene des gleichseitigen Dreiecks die Löslichkeitsisotherme qxp der binären Verbindung angibt. Die vom Punkte D ausstrahlenden Konoden stellen Gemenge der D -Kristalle und ihrer gesättigten Lösungen dar.

Denkt man sich vom ζ -Punkte der ternären Verbindung V aus einen Kegelmantel an die ζ -Fläche der flüssigen Mischungen gelegt, in Fig. 334 ist dieser und die Raumkurve seiner Berührungspunkte nicht angegeben, so wird die Projektion dieser Raumkurve auf die Dreiecksebene eine in sich geschlossene Kurve ergeben, da die Raumkurve der Berührungspunkte eine in sich geschlossene Kurve ist. Der Zusammensetzungspunkt der Verbindung V wird von seiner Löslichkeitsisotherme umkreist.

Die Gleichgewichte zweier Kristallarten mit einer an ihnen doppelt gesättigten Lösung wird für p und $t = \text{const.}$ durch die ζ -Punkte dieser drei Phasen angegeben, diese Punkte liegen auf einer Tangentialebene an die ζ -Fläche der flüssigen Mischungen und der Tangentialpunkt entspricht dem ζ -Werte der doppelt gesättigten Lösung.

Für das Gleichgewicht einer dreifach mit drei Kristallarten gesättigten Lösung gilt analoges. Je nach der Lage der vier Phasenpunkte auf der betreffenden Tangentialebene hat man zu unterscheiden zwischen einem Reaktionsdreieck mit einem Punkt innerhalb des Dreiecks oder einem Reaktionsviereck. Die allgemeinen Sätze über die Gleichgewichte in ternären Systemen können alle abgeleitet werden mit Hilfe der ζ -Flächen der Mischungen und Tangentialebenen von den Punkten der Phasen singulärer Zusammensetzung, oder mit Hilfe von zwei oder drei ζ -Flächen, die sich auf verschiedene Aggregatzustände der Mischungen beziehen.

G. Die Theorie der verdünnten Lösungen.

1. Das Paradoxon von J. W. Gibbs.

Für verdünnte Gase, bei denen die gegenseitige Anziehung der Moleküle verschwindet, ist der Energieinhalt der Mischung gleich der Summe der Energien der Gase vor der Mischung, falls diese bei konstantem p und T vor sich geht.

Merkwürdigerweise gilt für die Entropie ein analoger Satz nicht. Die Summe der Entropien beider Gase nimmt bei ihrer Mischung ab, während sie bei der Mischung verschiedener Massen desselben Gases sich nicht ändert.

Zur Berechnung der Entropieabnahme bei der Mischung zweier idealer Gase folgen wir nicht dem Gedankengange von *Gibbs*, sondern einer Abänderung desselben, die den Vorzug größerer Übersichtlichkeit hat¹⁾.

In einem Zylinder befinden sich die beiden Gase *A* und *B* (Fig. 335). Der an das Gas *B* grenzende Kolben ist für dieses Gas permeabel, aber impermeabel für das Gas *A*, und der das Gas *A* abschließende Kolben ist für *A* permeabel und impermeabel für *B*. Zieht man den linken Kolben isotherm, also langsam nach links, so dehnt sich das Gas *A* von v_1 auf



Fig. 335.

$v_1 + v_2 = v$ aus, indem *A* und *B* sich zum Teil mischen. Zieht man den rechten Kolben nach rechts, so wird das Gas *B* sich ausdehnen, indem sein Volumen von v_2 auf $v_1 + v_2 = v$ wächst. Die bei diesem Mischungsprozeß geleistete Arbeit ist: $\int_{v_1}^v p dv = \int_{v_2}^v p dv$ und gleich der Wärme Q , welche während der Mischung bei der Temperatur T aufgenommen wurde.

Bezeichnen x und $1 - x$ die Molenbrüche in der Mischung von *B* und *A*, so gilt für ideale Gase $\frac{x}{1-x} = \frac{v_2}{v_1}$ und hieraus folgt für:

$$\int_{v_1}^v p dv = M_1 R_1 T (1-x) \ln \frac{v}{v_1} = - M_1 R_1 T (1-x) \ln (1-x)$$

und

$$\int_{v_2}^v p dv = M_2 R_2 T x \ln \frac{v}{v_2} = - M_2 R_2 T x \ln x,$$

¹⁾ *Wiedeburg*, Wied. Ann. **53**, 684, 1894.

wo M_2 und M_1 die Molekulargewichte beider Gase und R_1 und R_2 die Gaskonstanten bezogen auf die Masseneinheit bedeuten.

Da $M_2 R_2 = M_1 R_1 = M R$ ist, so folgt:

$$Q = M R T [(1-x) \ln (1-x) + x \ln x] = \eta T.$$

In die Gleichung für ξ eingeführt, ergibt sich:

$$\xi = \varepsilon - M R T [(1-x) \ln (1-x) + x \ln x] + p v.$$

Differenziert man ξ nach x bei konstantem p und T , so folgt:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_{p T} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{p T} + M R T \ln \frac{x}{1-x} + p \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p T}.$$

Bei idealen Gasen ändert sich der Energieinhalt bei ihrer Mischung nicht, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{p T} = 0$, und für das Volumen gilt die analoge Beziehung

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p T} = 0.$$

Für den ersten und zweiten Differentialquotienten von ξ nach x gelten also:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_{p T} &= M R T \ln \frac{x}{1-x}, \\ \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right)_{p T} &= \frac{M R T}{x(1-x)}. \end{aligned}$$

Ändert sich x von 0 bis 0.5, so durchläuft $\left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_{p T}$ negative Werte von $-\infty$ bis 0, die ξ -Kurve fällt also mit wachsendem x vom ξ -Wert des reinen Stoffes B , und da $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right)_{p T}$ hierbei sich von $+\infty$ bis $4 M R T$ ändert, so ist die ξ -Kurve konvex zur x -Achse. Bei $x = 0$ schmiegt sich die ξ -Kurve eng der ξ -Achse an.

Ändert sich x von 0.5 bis 1.0, so durchläuft $\left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_{p T}$ die Werte von 0 bis $+\infty$ und $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right)_{p T}$ die Werte von $4 M R T$ bis $+\infty$. Nachdem also ξ durch ein Minimum gegangen ist, wachsen seine Werte wieder an, und der ξ -Wert bei A wird unter engem Anschmiegen der ξ -Kurve an die ξ -Achse erreicht. Die Krümmung der ξ -Kurve ist in ihrem ganzen Verlauf konvex zur x -Achse, weil $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right)_{p T}$ immer positive Werte hat.

Die ξ -Kurven der Mischungen idealer Gase haben also bei $x = 0.5$ ein Minimum. Da aber die ξ -Werte der beiden realen reinen Gase wegen

Verschiedenheit ihrer Energien, ε , nicht dieselben Werte haben, so wird die ξ -Kurve nicht symmetrisch zur Senkrechten auf der x -Achse im Punkte $x = 0,5$ verlaufen. Bei flüssigen binären Mischungen wird die ξ -Kurve ähnlich verlaufen, nur braucht auch hier das Minimum nicht bei $x = 0,5$ zu liegen. Nur bei den dampfförmigen und flüssigen Mischungen zweier optischer Antipoden wird die ξ -Kurve symmetrisch zu dieser Achse sein.

2. Vereinfachung der Hauptgleichung für den Fall, daß die Molenbrüche x' und x'' kleine Größen sind.

Wenn x' und x'' , die beiden Molenbrüche von B in beiden Phasen, kleine Werte haben, so können in der Hauptgleichung (2), S. 340, folgende Vereinfachungen vorgenommen werden. $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT}$ ist im Vergleich zu $v'' - v'$ gewöhnlich eine kleine Größe und jedenfalls nicht größer als $v'' - v'$. Da ihr Faktor $(x'' - x')$ wegen der geringen Werte von x'' und x' , auch wenn x' oder x'' gleich Null wird, immer noch einen kleinen Wert hat, so kann das Glied $(x'' - x') \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT}$ ohne Bedenken vernachlässigt werden. Ebenso darf man auch das Glied $(x'' - x') \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_{pT}$ vernachlässigen, wenn nur $\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_{pT}$ nicht im Vergleich zu $\eta'' - \eta'$ sehr groß ist.

Die wichtigste Frage ist die nach dem Gliede $(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)_{pT}$.

Für ideale Gase werden in der Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{pT} + M R T \ln \frac{x}{1-x} + p \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT}$$

das erste und dritte Glied verschwinden. Für Mischungen anderer Stoffe haben aber diese Glieder endliche Werte. Wenn nun diese Werte für sehr kleine x -Werte von x nicht abhängen, so werden $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)_{pT} = 0$ und $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_{pT} = 0$. Wenn das zutrifft, so könnte $\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)_{pT}$ auch für solche Mischungen den Wert $\frac{M R T}{x(1-x)}$ haben. Ob das aber zutrifft, darüber kann nur die Erfahrung entscheiden.

Führt man nun jene Vereinfachung in die Gleichung (2), S. 340, ein, so ergibt sich:

$$(\eta'' - \eta') dT - (v'' - v') dp + (x'' - x') \frac{M R T}{x' (1 - x')} dx' = 0 \quad (3)$$

und

$$(\eta'' - \eta') dT - (v'' - v') dp + (x'' - x') \frac{M R T}{x'' (1 - x'')} dx'' = 0 \quad (4)$$

Diese Gleichungen enthalten, wie wir sehen werden, die Theorie der verdünnten Lösungen.

3. Theorie der verdünnten Lösungen.

a) Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Konzentration bei konstanter Temperatur.

Bei konstanter Temperatur verschwindet das dT enthaltende Glied der Formeln (3) und (4). Wenn das Volumen v'' des Dampfes sehr groß im Vergleich zum Volumen v' der Flüssigkeit ist, was bei Temperaturen zutrifft, die sich der kritischen des Stoffes A , des Lösungsmittels, nicht zu sehr nähern, so kann man v' im Vergleich zu v'' vernachlässigen. Gelten ferner für den gesättigten Dampf die Gesetze idealer Gase, so ist $v'' = \frac{M R T}{p}$, und die Gleichung (3) vereinfacht sich zu:

$$\star \quad \frac{dp}{p} = \frac{x'' - x'}{x' (1 - x')} dx'. \quad (5)$$

α) Wenn der gelöste Stoff B , dessen Molenbruch in der Lösung x' ist, in den Dampf nicht übergeht, so ist $x'' = 0$ und die letzte Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\left(\frac{dp}{p} \right)_{x''=0} = - \frac{dx'}{1 - x'}. \quad (6)$$

Nach Integration und Bestimmung der Integrationskonstanten durch die Bedingung, daß für $x' = 0$ dieselbe gleich $\ln p_A$ ist, wo p_A den Dampfdruck des Lösungsmittels bedeutet, erhält man:

$$\ln \frac{p}{p_A} = \ln (1 - x') \quad \text{oder} \quad \frac{p_A - p}{p_A} = x' \quad \text{oder} \quad p = p_A (1 - x'). \quad (7)$$

β) Geht der gelöste Stoff B in den Dampf, so gelten für die relative Dampfdruckerniedrigung die Beziehungen zum Molenbruch des gelösten Stoffes nicht mehr. Sie gelten aber noch, wenn an Stelle des Dampfdruckes der Lösung der Partialdruck des Lösungsmittels gesetzt wird.

Schreibt man die Gleichung (5) in der Form:

$$\frac{dp}{dx'} = \frac{x'' - x'}{x'} \frac{p}{1 - x'}$$

und nimmt man an, daß sich $\frac{dp}{dx'}$ bei den ersten Zusätzen von B zu A nicht ändert, daß also

$$\frac{dp}{dx'} = \frac{p - p_A}{x'}$$

ist, wo p_A den Dampfdruck des Lösungsmittels und p den der Lösung mit x' Mol B bezeichnen, so folgt aus diesen beiden Gleichungen:

$$\frac{p_A}{p} = \frac{1 - x''}{1 - x'}$$

oder

$$p_A(1 - x') = p(1 - x'') = \pi.$$

Da $1 - x''$ der Molenbruch des Lösungsmittels im Dampf ist, so ist $p(1 - x'')$ der Partialdruck des Lösungsmittels im Dampf der Lösung, der mit π bezeichnet ist. Aus der letzten Gleichung folgt

$$-p_A dx' = d\pi,$$

und verbindet man die beiden letzten Gleichungen, so erhält man:

$$\frac{d\pi_A}{\pi_A} = - \frac{dx'}{1 - x'}. \quad (8)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich aber von der Gleichung (6) nur dadurch, daß in ihr statt der relativen Dampfdruckerniedrigung die relative Erniedrigung des Partialdruckes des Lösungsmittels steht. Es wird also auf demselben Wege, auf dem aus (6) die Gleichung (7) folgt, auch aus (8) die analoge Gleichung:

$$\frac{\pi_A - \pi}{\pi_A} = x'$$

sich ergeben.

Die Gleichungen (7) und (8) sagen, daß, wenn für alle Mischungen das Gesetz der verdünnten Lösungen gelten würde, die Dampfdrucke bzw. die Partialdrucke des Lösungsmittels sich auf einer Geraden ändern würden, welche den Druck p_A bei $x' = 0$ mit dem Druck $p = 0$ bis $x' = 1$ verbindet.

γ) Den Einfluß der Flüchtigkeit des gelösten Stoffes auf den Dampfdruck der Lösung übersieht man nach Verbindung der Gleichungen (5) und (6):

$$\frac{dp}{p} = \frac{x'' - x'}{x'} \left(\frac{dp}{p} \right)_{x''=0}. \quad (9)$$

Geht der gelöste Stoff nicht in den Dampf, ist also $x'' = 0$, so hat die relative Dampfdruckerniedrigung den normalen Wert $-\left(\frac{dp}{p}\right)_{x''=0}$.

Solange $x'' < x'$ ist, wird noch eine Dampfdruckerniedrigung beobachtet. Wenn aber $x'' > x'$, so tritt beim Zusatz von B zum Lösungsmittel Dampfdruckerhöhung auf.

δ) Auch die Abhängigkeit der Löslichkeit von Gasen ergibt sich aus der Gleichung (5):

$$\frac{dp}{p} = \frac{x'' - x'}{1 - x'} \frac{dx'}{x'}$$

Wenn der Partialdruck des Gases groß ist gegen den des Dampfes der Flüssigkeit, so wird x'' nahezu gleich 1 sein, und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dx'}{x'}, \text{ oder } \ln p = \ln x' + \ln C, \text{ oder } p = C x'. \quad (10)$$

Der Molenbruch des gelösten Gases wächst also proportional dem Druck des Gases.

Trifft die gemachte Annahme nicht zu, indem bei den ersten Zusätzen x'' nicht sehr groß gegen x' ist, sondern sich sogar dem Werte Null nähert, so können schon die ersten Gaszusätze den Dampfdruck erniedrigen, wie z. B. ein Zusatz von HCl zu Wasser.

b) Siedepunktserhöhung.

Frägt man nach der Abhängigkeit des Siedepunktes einer verdünnten Lösung bei konstantem Druck von ihrer Konzentration, so wird in der Gleichung:

$$(\eta'' - \eta') dT - (v'' - v') dp + (x'' - x') \frac{M R T}{x' (1 - x')} dx' = 0$$

$dp = 0$ zu setzen sein.

Für den Fall, daß der gelöste Stoff B beim Sieden der Lösung nicht in den Dampf übergeht, ist $x'' = 0$, und da x' seine Konzentration in der Lösung, klein gegen 1 ist, so ist $1 - x' = 1$. Es vereinfacht sich also die Gleichung zu:

$$dx' = \frac{\eta'' - \eta'}{M R T} dT.$$

Bei der Berechnung der Resultate von Bestimmungen der Siedepunktserhöhungen hat man die Konzentrationen nicht in Molenbrüchen ausgedrückt, sondern die Siedepunktserhöhung für a g B auf 100 g A angegeben. Zwischen a und dx' besteht die Beziehung:

$$dx' = \frac{M_A \cdot a}{100 M}.$$

Führt man diesen Wert für dx' ein, berücksichtigt, daß $\eta'' - \eta' = \frac{Q_A M_A}{T}$ ist, wo Q_A die Verdampfungswärme des Lösungsmittels pro 1 g bezeichnet, und setzt schließlich $M_A R_A = 2 \text{ cal.}$ so formt sich die Gleichung zu folgender um:

$$dT = \frac{0,02 T^2}{Q_A} \cdot \frac{a}{M_B}. \quad (11)$$

Die Siedepunktserhöhung ist also proportional der Anzahl von Molen des gelösten Stoffes, solange das Lösungsmittel dasselbe bleibt; sie ändert sich aber mit der Natur des Lösungsmittels in einer durch den Faktor $\frac{0,02 T^2}{Q_A}$ bestimmten Weise, und dieser hängt von der Siedetemperatur T und der Verdampfungswärme ab.

c) Gefrierpunktserniedrigung.

Verdünnte Lösungen können mit den Kristallen ihres Lösungsmittels ins Gleichgewicht gebracht werden. Wenn hierbei der gelöste Stoff nicht von den Kristallen des Lösungsmittels aufgenommen wird, sich also keine Mischkristalle bilden, so ist wiederum $x'' = 0$ und der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtstemperatur und der Konzentration der Lösung wiederum durch die Gleichung:

$$dx' = \frac{\eta'' - \eta'}{M_A R_1 T} dT$$

gegeben.

Hier bedeutet $\eta'' - \eta'$ die Entropieänderung bei der Kristallisation von 1 Mol Lösungsmittel $= -\frac{Q_A M_A}{T}$. Die Wärme Q_A wird hier frei, während sie bei der Bildung von Dampf aus der Lösung gebunden wurde. Da beide Wärmen verschiedene Vorzeichen haben, so müssen sich bei Änderung der Konzentration in derselben Richtung die Gleichgewichtstemperaturen bei den Gleichgewichten zwischen Dampf und Lösung und Kristallen und Lösung in einander entgegengesetzter Richtung ändern. Der Siedepunktserhöhung entspricht also eine Gefrierpunktserniedrigung, vorausgesetzt, daß beim Gefrieren das reine Lösungsmittel kristallisiert.

Formt man die den beiden Gleichgewichten gemeinsame Formel durch Einführung des üblichen Konzentrationssystems auch für die Gefrierpunktserniedrigung um, so erhält man eine Formel, die sich von der für die Siedepunktserhöhung durch das Vorzeichen für dT und die

Bedeutung von Q_A , der Kristallisationswärme, unterscheidet, nämlich:

$$-dT = \frac{0,02 T^2}{Q_A} \cdot \frac{a}{M_B}. \quad (12)$$

d) Die Änderung der Löslichkeit eines schwer löslichen, kristallisierten Körpers in einer Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei konstantem Druck folgt für das Gleichgewicht zweier Phasen aus Gleichung (2):

$$-\left[(\eta'' - \eta') - (x'' - x') \frac{\partial \eta'}{\partial x}\right] dT = (x'' - x') \frac{M R T}{x'(1 - x')} dx.$$

Nimmt der kristallisierte Stoff die lösende Flüssigkeit nicht in sich auf, so ist $x'' = 1$. Bezeichnet Q_B die Lösungswärme der Gewichtseinheit des kristallisierten Stoffes in einer sehr großen Menge der gesättigten Lösung, so ist

$$\left[(\eta'' - \eta') - (x'' - x') \frac{\partial \eta'}{\partial x}\right] = \frac{Q_B}{T} \cdot M_B,$$

und setzt man $M_B R_B = 2 \text{ cal}$, so ergibt sich:

$$\frac{dx}{x} = -\frac{M_B Q_B}{2} \frac{dT}{T^2}, \quad (13)$$

wo $\frac{dx}{x}$ die relative Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur ist.

Integriert man zwischen den Grenzen T_1 und T_2 , und betrachtet die Lösungswärme als unabhängig von der Temperatur, so erhält man für normale Flüssigkeiten und wenn A und B keine Verbindungsmoleküle bilden:

$$\ln \frac{x_{T_2}}{x_{T_1}} = \frac{M_B Q_B}{2} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}.$$

e) Das osmotische Gleichgewicht.

Isoosmotische Lösungen.

Zwei binäre Mischungen mit einem gemeinsamen Bestandteil, von denen die eine die Stoffe A und B und die andere die Stoffe A und C enthält, sind miteinander im Gleichgewicht, wenn die Potentiale des gemeinsamen Bestandteiles in jeder Phase einander gleich sind.

Beziehen sich die ungeraden Indizes auf die flüssigen und die geraden auf die dampfförmigen Phasen der beiden Mischungen (Fig. 336), so müssen für die beiden Mischungen, bevor man sie miteinander in

Berührung bringt, folgende Gleichungen für die Potentiale ihrer Bestandteile bestehen:

$$\begin{array}{lll} \text{Für den Bestandteil } A & \mu_1 = \mu_2 \text{ und } \mu_3 = \mu_4, \\ \text{„ „ „ „ } B & \mu'_1 = \mu'_2, \\ \text{„ „ „ „ } C & \mu''_3 = \mu''_4. \end{array} \quad (14)$$

Damit bei der Berührung der Phasen 1 und 3 sowie 2 und 4 keine Vermischung eintritt, müssen im System besondere Vorrichtungen angebracht werden, nämlich Wände, die aus einem Stoff bestehen, der wohl für *A*, nicht aber für *B* und *C* durchlässig ist. Trennt man die Phasen 1 und 2 von den Phasen 3 und 4 durch eine halbdurchlässige Wand, so muß, damit in diesem System Gleichgewicht besteht, auch die Gleichung $\mu_2 = \mu_4$ gelten.

Wenn diese Gleichung gilt, so müssen die Partialdrucke des gemeinsamen Bestandteiles *A* im Dampf einander gleich sein. Für die Partialdrucke von *A* gilt über den Lösungen von *B* und *C*:

$$\frac{\Delta \pi_A}{\pi_A} = x'_1 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta \pi_A}{\pi_A} = x''_1$$

und daher auch $x'_1 = x''_1$.

In isoosmotischen Lösungen sind die Molenbrüche des gelösten Stoffes einander gleich, ob die Partialdrucke der gelösten Stoffe *B* und *C* im Dampf verschwinden oder merkliche Größen haben, die im allgemeinen verschieden sein werden, ist gleichgültig. Verschwinden die Partialdrucke der beiden gelösten Stoffe, so werden für isoosmotische Lösungen die Dampfdrucke einander gleich sein; wenn das nicht zutrifft, so sind die totalen Dampfdrucke verschieden, nur die Partialdrucke des Lösungsmittels sind einander gleich.

Im Gegensatz zum Dampfdruck wird der Gefrierpunkt durch den Partialdruck des gelösten Stoffes nicht beeinflusst, und wird unabhängig von diesem proportional dem Molenbruch des gelösten Stoffes erniedrigt, daher werden auch isoosmotische Lösungen unabhängig von der Größe der Partialdrucke der gelösten Stoffe gleiche Gefrierpunkte haben, falls aus ihnen das reine Lösungsmittel kristallisiert.

Aus den Gleichungen (14) folgt nicht, daß auch die Potentiale von *B* und *C* in ihren Lösungen oder in den Dämpfen über ihren Lösungen gleich sind, denn die Einführung halbdurchlässiger Wände zwischen zwei Gasmischungen mit einem gemeinsamen Bestandteil *A* läßt die Potentiale der beiden Stoffe *B* und *C* nicht zur Wirkung kommen, sondern nur das des gemeinsamen Bestandteils.

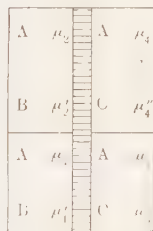


Fig. 336.

f) Der osmotische Druck.

Bringt man zwei verdünnte Lösungen des gleichen Lösungsmittels, die denselben gelösten Stoff in zwei verschiedenen Konzentrationen x'' und x' enthalten, mit einer Wand in Berührung, durch die nur das Lösungsmittel diffundieren kann, so wird man auf die konzentrierte Lösung x'' einen gewissen äußeren Druck P ausüben müssen, damit Gleichgewicht eintritt, indem die Mengen des Lösungsmittels, die von der einen Lösung zur anderen und in umgekehrter Richtung diffundieren, einander gleich werden. Der osmotische Druck ist also der äußere Druck, der auf die konzentriertere Lösung ausgeübt werden muß, damit die Dampfdrucke beider Lösungen einander gleich werden.

Setzt man in der Gleichung für die Gleichgewichte zweier verdünnter Phasen:

$$(v'' - v') dp = (\eta'' - \eta') dT + M R T \frac{x'' - x'}{x' (1 - x')} dx'$$

$dT = 0$ und dp , um Verwechslung mit dem Dampfdruck zu vermeiden, gleich dP , der Änderung des osmotischen Druckes, so ergibt sich, wenn x' gegen 1 zu vernachlässigen ist,

$$\frac{v'' - v'}{x'' - x'} dP = M R T \frac{dx'}{x'}.$$

Setzt man $\frac{v'' - v'}{x'' - x'} = v$, dem Volumen der Lösung, in dem 1 Mol des gelösten Stoffes vorhanden ist, und integriert die Gleichung von x' bis x'' , so ergibt sich:

$$v P = M R T \ln \frac{x''}{x'}. \quad (15)$$

Wenn x'' und x' im Vergleich zu 1 kleine Größen und voneinander nicht sehr verschieden sind, so darf man auch schreiben:

$$P = \frac{M R T}{v} (x'' - x').$$

Der osmotische Druck P ist also der Konzentrationsdifferenz beider Lösungen proportional und wächst bei gleicher Konzentrationsdifferenz beider Lösungen proportional der absoluten Temperatur. Von der Natur des gelösten Stoffes ist der osmotische Druck unabhängig, wenn $\frac{x'' - x'}{v}$ hiervon nicht abhängt. v hat erfahrungsgemäß nur für die Lösungen von Nichtelektrolyten denselben Wert. Für Elektrolyte wird $v[1 + (n - 1)\alpha]$ unabhängig von der Natur des Elektrolyten.

Führt man in die Gleichung (15) das Gesetz der Dampfdruckerniedrigung ein, so ergibt sich:

$$vP = M R T \ln \frac{p''}{p'}.$$

Die osmotische Arbeit beim Hindurchdrücken einer gewissen Quantität des Lösungsmittels durch die semipermeable Wand zur verdünnteren Lösung ist gleich der Arbeit bei der entsprechenden Überführung durch isotherme Destillation.

g) Der Teilungskoeffizient.

Die allgemeine Gleichung für das Zweiphasengleichgewicht binärer Mischungen enthält, wenn man in sie die aus dem Paradoxon von *Gibbs* sich ergebenden Vereinfachungen einführt, die Theorie der verdünnten Lösungen. In dieser Theorie spielt aber ein Satz, der Teilungssatz von *Nernst* eine Rolle, der sich aus jener allgemeinen Gleichung nicht ableiten läßt, weil er sich nicht auf ein binäres, sondern auf ein ternäres System bezieht.

Dieser Teilungssatz beantwortet die Frage, wie die Konzentrationen eines in zwei binären Phasen sich verteilenden dritten Stoffes von einer Verschiedenheit des Molekulargewichtes des dritten Stoffes in beiden Phasen abhängen.

Die Arbeiten bei isothermer Druckänderung in einem Gase und bei isothermer Änderung des osmotischen Druckes des Gases in verdünnter Lösung sind pro Mol Gas oder gelösten Stoffes einander gleich, wenn der Gasdruck oder der osmotische Druck um gleiche Bruchteile geändert werden.

Wenn beispielsweise Wasserstoff sich in beiden Flüssigkeiten ohne Änderung des Molekulargewichtes löst, oder wenn er bei der Lösung in der einen in Atome dissoziiert oder Doppelmoleküle bildet, so gelten die folgenden Gleichungen, in denen p_1 und p_2 Gasdrucke, P_1 und P_2 osmotische Drucke bedeuten:

$$\begin{aligned} \text{Bei der Lösung als H}_2 \quad R T \ln \frac{P_1}{P_2} &= R T \ln \frac{p_1}{p_2}; & \frac{P_1}{P_2} &= \frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1}{c_2}, \\ \text{„ „ „ „ H} \quad 2 R T \ln \frac{P_1}{P_2} &= R T \ln \frac{p_1}{p_2}; & \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^2 &= \frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1^2}{c_2^2}, \\ \text{„ „ „ „ H}_{\frac{1}{2}} \quad \frac{1}{2} R T \ln \frac{P_1}{P_2} &= R T \ln \frac{p_1}{p_2}; & \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{2}} &= \frac{p_1}{p_2} = \frac{\sqrt{c_1}}{\sqrt{c_2}}. \end{aligned}$$

Da die osmotischen Drucke proportional den Konzentrationen, c. des gelösten Wasserstoffs sind, so gibt der Quotient aus den

Konzentrationen der an Wasserstoff unter den Drucken p_1 und p_2 gesättigten Lösungen im Vergleich zum Quotienten der beiden Drucke an, ob bei der Auflösung Dissoziation, Polymerisation oder keine Änderung des Molekulargewichtes eingetreten ist. Bei unvollständiger Dissoziation oder Polymerisation wird der Quotient $\frac{p_1}{p_2}$ zwischen dem ersten und zweiten Konzentrationsquotienten oder zwischen dem ersten und dritten liegen.

Was für die Löslichkeit eines Gases gilt, läßt sich auf die Verteilung eines beliebigen dritten Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten übertragen. Der Quotient $\frac{p_1}{p_2}$ ist dann gleich dem der Konzentrationen des dritten Stoffes in der Flüssigkeit, in der er sich mit normalem Molekulargewicht löst.

RETURN **CHEMISTRY LIBRARY**
TO → 100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD, 1 2 3
7 DAYS **1 MONTH**

4

5

6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

FEB 18'94

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

®s

U. C. BERKELEY LIBRARIES



C043685906

QD
S01
T32

CHEM

CHEMISTRY LIBRARY, UNIV. OF CALIF., BERKELEY

UNIV. OF CALIFORNIA
WITHDRAWN



W9-CSF-243

